

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

DE 100 58 773 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 07 C 27/02

C 07 C 27/26

C 07 C 51/42

C 07 C 63/26

⑯ Aktenzeichen: 100 58 773.9  
⑯ Anmeldetag: 27. 11. 2000  
⑯ Offenlegungstag: 16. 8. 2001

⑯ Unionspriorität:

P 11-335908 26. 11. 1999 JP

⑯ Anmelder:

Tsukishima Kikai Co. Ltd., Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
80538 München

⑯ Erfinder:

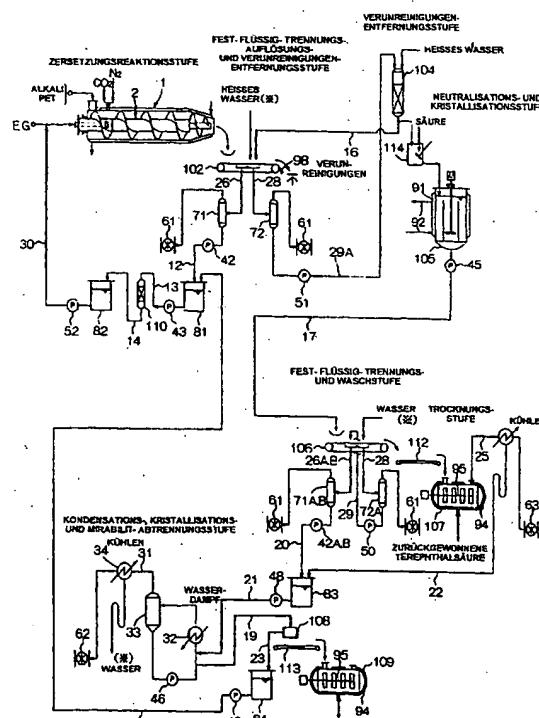
Yazaki, Jinichi, Omiya, Saitama, JP; Sakano,  
Kozaburo, Yokohama, Kanagawa, JP; Funakoshi,  
Nobuyuki, Tokio/Tokyo, JP; Tanaka, Kazuho,  
Tokio/Tokyo, JP

## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

⑯ Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem pulverisierten Produkt von verbrauchtem Polyethylenterephthalat und System für die Verwendung in diesem Verfahren

⑯ Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierter Produktion aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat. Dieses Verfahren umfasst (1) eine Zersetzungreaktionsstufe, in der die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat kontinuierlich einer Zersetzung-Reaktion in Ethylenglycol in Gegenwart von Alkali unterworfen werden, das in einer äquimolaren Menge oder in einem molaren Überschuss, bezogen auf das Polyethylenterephthalat, vorliegt, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol kontinuierlich erhalten werden können; (2) eine Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungs-Entfernungs-Stufe, in der das Ethylenglycol von der Zersetzungreaktions-Aufschlämmung aus Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol abgetrennt wird und das feste Terephthalsäuresalz in Wasser gelöst wird, während unlösliche Verunreinigungen entfernt werden; (3) eine Neutralisations- und Kristallisations-Stufe, in der die Lösung des genannten Terephthalsäuresalzes mit Säure neutralisiert wird, sodass Terephthalsäure kristallisiert werden kann; (4) eine Fest-Flüssig-Trennungs- und Wasch-Stufe, in der eine Aufschlämmung von Terephthalsäure-Kristallen einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen wird, sodass die Terephthalsäure-Kristalle erhalten und gewaschen werden können; und (5) eine Trocknungs- und Pulverisierungsstufe, in der die gewaschenen Terephthalsäure-Kristalle getrocknet und pulverisiert werden.



## Beschreibung

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

5

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur technischen Rückgewinnung von Terephthalsäure als Ausgangsmaterial für Polyethylenterephthalat (PET) aus verbrauchtem PET, das für die Herstellung von Getränkeflaschen und dgl. verwendet wird, sowie ein System für die Verwendung in diesem Verfahren.

10

## Hintergrund der Erfindung

Es sind bereits mehrere Verfahren vorgeschlagen worden, bei denen PET zersetzt wird zur Rückgewinnung der Monomer-Komponenten daraus, und diese rückgewonnenen Monomer-Komponenten können als Ausgangsmaterial für PET verwendet werden. Unter diesen konventionellen Verfahren werden nachstehend einige typische aufgezählt:

- (1) das Methanolysis-Verfahren, bei dem eine Depolymerisation von PET mit Methanol in der Gasphase oder in der Flüssigphase durchgeführt wird zur Herstellung von Dimethylterephthalat;
- (2) das Glycolysis-Verfahren, bei dem eine Depolymerisation von PET mit Ethylenglycol durchgeführt wird für die Verwendung eines Zwischenprodukts, das heißt von Bishydroxyethylterephthalat, als Ausgangsmaterial für das Polymer; oder ein Ummesterungs-Verfahren, bei dem Dimethylterephthalat aus dem Produkt des Glycolysis-Verfahrens, d. h. von Bishydroxyethylterephthalat, mit Methanol, erhalten wird; und
- (3) das Hydrolyse-Verfahren, bei dem PET einer Hydrolyse unterworfen wird mit einer Alkali-Lösung, sodass das resultierende Metallsalzterephthalat mit Säure neutralisiert wird zur Kristallisation der Terephthalsäure.

25

Die oben genannten Verfahren weisen jedoch jeweils Nachteile auf.

Bei dem Verfahren (1) (Methanolysis-Verfahren) beträgt die Reaktionstemperatur nur etwa 177°C, sodass eine lange Reaktionszeit erforderlich ist.

Bei dem Verfahren (2) (Glycolysis-Verfahren) ist wie bei dem Verfahren (1) (Methanolysis-Verfahren) ebenfalls eine lange Reaktionszeit erforderlich. Außerdem ist es schwierig, eine vollständige Depolymerisation durchzuführen, um die Monomer-Komponenten zurückzugewinnen. Ferner wird das Zwischenprodukt, das heißt das Bishydroxyethylterephthalat, in dem Ethylenglycol teilweise gelöst. Dann ist es schwierig, das gelöste Bishydroxyethylterephthalat von dem Ethylenglycol abzutrennen, was zu einer schlechten Ausbeute führt.

Bei dem Verfahren (2) (Ummesterungs-Verfahren) ist es schwierig, das Ethylenglycol von dem Methanol abzutrennen. Da das Dimethylterephthalat in dem Methanol teilweise gelöst ist, ist es außerdem schwierig, das gelöste Dimethylterephthalat von dem Methanol abzutrennen.

Nach dem Verfahren (3) (Hydrolyse-Verfahren) ist es schwieriger, Terephthalsäure herzustellen als im Falle von Bishydroxyethylterephthalat, und im Falle von Dimethylterephthalat. Außerdem kann die zurückgewonnene Terephthalsäure durch verschiedene Zusätze verunreinigt sein, die in dem verbrauchten PET enthalten sind, was zu Problemen führt.

Um die oben genannten Probleme zu lösen, wird in der publizierten ungeprüften japanischen Patentanmeldung Nr. 286 744/97 ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem PET mit Alkali in Ethylenglycol zersetzt wird.

Bei dem in dieser Patentpublikation beschriebenen Verfahren tritt jedoch das Problem auf, dass die Terephthalsäure in nicht-zufriedenstellender Weise zurückgewonnen wird. Es ist daher erforderlich, ein Verfahren zur Rückgewinnung eines Polymers mit einer hohen Reinheit zu finden. Da diese konventionellen Verfahren im Versuchsmaßstab durchgeführt werden, besteht außerdem ein erhöhter Bedarf für die Entwicklung eines praktikablen und technischen Verfahrens dieser Art.

50

## Zusammenfassung der Erfindung

55

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein technisches und praktikables Verfahren dieser Art mit einem hohen Grad der Rückgewinnung von Terephthalsäure anzugeben. Weitere Ziele der vorliegenden Erfindung gehen aus der nachfolgenden Erläuterung hervor.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, das die folgenden Stufen umfasst:

- (1) eine Zersetzungreaktionsstufe, in der die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat kontinuierlich einer Zersetzungreaktion in Ethylenglycol in Gegenwart von Alkali unterworfen werden, das in äquimolarer Menge oder in molarem Überschuss gegenüber dem Polyethylenterephthalat vorliegt, sodass ein Salz der Terephthalsäure und Ethylenglycol erhalten werden können;
- (2) eine Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungs-Stufe, in der das Ethylenglycol aus der Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol abgetrennt wird und das feste Terephthalsäuresalz in Wasser gelöst wird und die unlöslichen Verunreinigungen entfernt werden;
- (3) eine Neutralisations- und Kristallisierungs-Stufe, in der die resultierende Lösung des Terephthalsäuresalzes mit Säure neutralisiert wird, sodass die Terephthalsäure kristallisiert werden kann;
- (4) eine Fest-Flüssig-Trennungs- und Wasch-Stufe, in der die resultierende Aufschämmung von Terephthalsäure-Kristallen einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen wird, sodass Terephthalsäure-Kristalle erhalten und gewaschen werden können; und

(5) eine Trocknungs- und Pulverisierungsstufe, in der die gewaschenen Terephthalsäure-Kristalle getrocknet und pulverisiert werden.

Gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann Terephthalsäure mit einer hohen Reinheit mit einem hohen Wirkungsgrad (hoher Ausbeute) aus den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat technisch zurückgewonnen werden.

Als das oben genannte Alkali kann ein Alkali, das hauptsächlich Natriumcarbonat umfasst, verwendet werden und als die oben genannte Säure kann Schwefelsäure verwendet werden. Da das Alkali hauptsächlich Natriumcarbonat umfasst, wird durch die Zersetzungreaktion Kohlendioxid gebildet, sodass ein Inertgas nicht erforderlich ist. Wenn Schwefelsäure als Säure verwendet wird, kann ferner Natriumsulfat (Mirabilit) durch die Neutralisation kristallisiert und zurückgewonnen (abgetrennt) werden.

Das Wasser, das in der Flüssigkeit enthalten ist, die durch die Abtrennung in der Stufe (4) (Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe) erhalten wird, wird verdampft, sodass das Natriumsulfat kristallisiert und abgetrennt werden kann. Der resultierende Wasserdampf wird kondensiert für die Wiederverwendung als Wasser zum Auflösen des Terephthalsäuresalzes, wodurch die erforderliche Wassermenge verringert werden kann.

In der Stufe (2) (Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungs-Stufe) können durch Verwendung einer Vakuumfiltrier-Auflösungs-Einrichtung vom Quervorschubbands-Typ die Abtrennung des Ethylenglycols, die Auflösung des festen Terephthalsäuresalzes und die Entfernung der unlöslichen Verunreinigungen kontinuierlich durchgeführt werden.

Das Verfahren gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann ferner die folgenden Stufen umfassen:

(6) eine Rückführungs-Stufe, in der das Ethylenglycol, das durch Fest-Flüssig-Trennung in der oben genannten Stufe (2) (Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe) erhalten wird, in die Stufe (1) (Zersetzungreaktionsstufe) zurückgeführt wird; und

(7) eine Verdampfungs-, Kristallisierungs-, Trennungs- und Rückführungsstufe, in der das Wasser, das in der Trennungs-Flüssigkeit enthalten ist, die aus der Stufe (4) (Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe) erhalten wird, verdampft wird, sodass das Salz kristallisiert und abgetrennt werden kann, wonach der Rest, d. h. das Ethylenglycol, in die Stufe (1) (Zersetzungreaktionsstufe) zurückgeführt wird.

Durch Rückführung des Ethylenglycols kann die erforderliche Menge Ethylenglycol verringert werden.

Das Verfahren gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung kann ferner zwischen der Stufe (2) (Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe) und der Stufe (3) (Neutralisations- und Kristallisierungsstufe) die folgende Stufe umfassen:

(8) eine lösliche Verunreinigungen-Entfernungsstufe, in der lösliche Verunreinigungen, die in der Lösung in der obigen Stufe (2) enthalten sind, mit Hilfe eines mit einem Adsorbens gefüllten Adsorbers kontinuierlich entfernt werden können.

Um Wasser einzusparen, kann als Wasser, das für die Auflösung in der obigen Stufe (2) verwendet wird, das Waschwasser des Adsorbers in der Stufe (8) und/oder das Kondensat, das beim Abkühlen des Wasserdampfs in der Stufe (7) erhalten wird, wiederverwendet werden.

Zwischen der oben genannten Stufe (1) (Zersetzungreaktionsstufe) und der oben genannten Stufe (2) (Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe) kann die Reaktions-Zersetzung-Aufschämmung durch Auslaß-Einrichtungen (Öffnungs-Einrichtungen) abgeführt werden. Aufgrund dieser Auslaß-Einrichtungen kann teilweise verhindert werden, dass das Ethylenglycol in die Stufe (2) gelangt. Dieses bedeutet, dass die Aufschämmung, die eine geringe Menge Ethylenglycol enthält, in die Stufe (2) überführt wird. Entsprechend kann die in der Stufe (2) angewendete Beladung herabgesetzt werden.

Die oben genannten Auslaß-Einrichtungen (Öffnungs-Einrichtungen) können umfassen: einen kegelförmigen (konischen) Zylinder und eine in dem Zylinder angeordnete Förderschnecke. Die Auslaß-Einrichtungen dieser Art können leicht hergestellt werden durch Bereitstellung eines kegelförmigen (konischen) Zylinders und Anordnung der Förderschnecke in einem Auslass-Abschnitt einer Schneckenpresse.

In der oben genannten Stufe (1) (Zersetzungreaktionsstufe) kann ein Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ verwendet werden. Dieser Reaktor umfasst einen Zylinder, der einen Körperabschnitt und einen kegelförmigen Abschnitt umfasst, der mit dem vorderen Endabschnitt des Körperabschnittes verbunden ist; und eine Förderschnecke, die in dem Zylinder angeordnet ist und die einen kegelförmigen Abschnitt aufweist, der dem oben genannten kegelförmigen Abschnitt des Zylinders entspricht. Dann werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, Ethylenglycol und Alkali in den oben genannten Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ eingeführt. In diesem Reaktor werden die Zutaten einer Zersetzungreaktion unterworfen, hauptsächlich in dem Körperabschnitt desselben, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können. Schließlich kann die resultierende Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus dem kegelförmigen Abschnitt des Zylinders extrudiert werden.

Zur Durchführung der Neutralisation in der Stufe (3) (Neutralisations- und Kristallisierungsstufe) kann die oben genannte Lösung des Terephthalsäuresalzes in eine Neutralisationskammer eingeführt werden, in der die Lösung einer Besprüfung mit Säure unterworfen wird. Dann wird mit dem Ablauf der Zeit der Säureeinspritz-Punkt peripher verschoben. Durch diese Verschiebung des Einspritzpunktes kann die Neutralisation in der Neutralisationskammer gefördert werden, wodurch es möglich ist, eine vollständige Neutralisation durchzuführen, wobei keine nicht-umgesetzte Säure zurückbleibt.

Für die Neutralisation in der Stufe (3) (Neutralisations- und Kristallisierungsstufe) können Ultraschall-Schwingungen in der Neutralisationskammer verwendet werden. Auch durch die Ultraschall-Schwingungen kann die Neutralisation ge-

fördert werden, wodurch eine vollständige Neutralisation ermöglicht wird, während keine nicht-umgesetzte Säure zurückbleibt.

Für die Trocknung in der Stufe (5) (Trocknungs- und Pulverisierungsstufe) wird ein indirektes Erhitzen durchgeführt durch Erhitzen mit einem Heizmedium, das einen Mantel und/oder eine Rührschaufel unter verminderter Druck im Inneren eines Trocknungsbehälters durchströmt. Durch das Trocknen der Terephthalsäure-Kristalle auf diese Weise kann ein Abbau der Terephthalsäure verhindert werden und die Terephthalsäure-Kristalle können innerhalb einer kurzen Zeitspanne getrocknet werden.

Zum Waschen in der Stufe (4) (Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe) wird die Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle einem laufenden Filtertuch zugeführt. Dann wird das Filtertuch in eine Vielzahl von Filter- und Waschzonen entlang der Laufrichtung des Filtertuches unterteilt. In einer Filter- und Waschzone wird Waschwasser aufgesprüht und die Aufschämmung wird durch Vakuumabsaugen filtriert, sodass unter dieser Filter- und Waschzone ein Filtrat erhalten wird. Das Filtrat wird als Waschwasser in einer anderen Filter- und Waschzone verwendet, die auf der stromaufwärts gelegenen Seite der oben genannten Filter- und Waschzone angeordnet ist, d. h. es wird ein Waschen vom Gegenstrom-Typ durchgeführt. Bei dieser Ausführungsform kann das Filtrieren und Waschen auf wirksame Weise durchgeführt werden.

Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abtrennung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, das die folgenden Stufen umfasst:

- (1) eine Zersetzungreaktionsstufe, in der die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat einer Zersetzungreaktion unterworfen werden in Ethylenglycol in Gegenwart von Alkali, das in äquimolarer Menge oder in einem äquimolaren Überschuss gegenüber dem Polyethylenterephthalat vorliegt, sodass ein Salz der Terephthalsäure und Ethylenglycol erhalten werden können;
- (2) eine Fest-Flüssig-Trennungsstufe, in der das Ethylenglycol von der Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol abgetrennt wird;
- (3) eine Auflösungsstufe, in der das Terephthalsäuresalz, das durch Abtrennung von Ethylenglycol von der Aufschämmung erhalten wird, in Wasser gelöst wird;
- (4) eine Neutralisations- und Kristallisierungsstufe, in der die resultierende Lösung des Terephthalsäuresalzes mit Säure neutralisiert wird, sodass Terephthalsäure kristallisiert werden kann;
- (5) eine Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe, in der die Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen wird, sodass die Terephthalsäure-Kristalle erhalten und gewaschen werden können; und
- (6) eine Trocknungs- und Pulverisierungsstufe, in der die gewaschenen Terephthalsäure-Kristalle getrocknet und pulverisiert werden.

Wie bei dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung angegeben, kann selbst dann, wenn die Stufe (2) (Fest-Flüssig-Trennungsstufe) und die Stufe (3) (Auflösungsstufe) getrennt durchgeführt werden, Terephthalsäure glatt erhalten werden.

In der obigen Stufe (1) (Zersetzungreaktionsstufe) kann für die Zersetzungreaktion ein Rührkessel vom vertikalen Typ verwendet werden. Beim Übergang aus der Stufe (1) in die Stufe (2) kann die Zersetzungreaktions-Aufschämmung durch eine Auslass-Einrichtung (Öffnungs-Einrichtung) vom vertikalen Typ geführt werden. Diese Auslass-Einrichtung umfasst einen kegelförmigen (konischen) Zylinder und eine Förderschnecke, die in diesem Zylinder angeordnet ist. Aufgrund dieser Auslass-Einrichtung kann teilweise verhindert werden, dass das Ethylenglycol in die Stufe (2) überführt wird. Andererseits kann das Ethylenglycol aus der Seite des oben genannten Zylinders mit dem größeren Durchmesser in den Rührkessel zurückgeführt werden. Die Aufschämmung, die eine geringe Menge Ethylenglycol enthält, kann somit in die Stufe (2) überführt werden. Dementsprechend kann die Beladung in der Stufe (2) herabgesetzt werden.

Gemäß einem dritten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, das eine Zersetzungreaktionsstufe umfasst, in der pulverisierte Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat einer Zersetzungreaktion unterworfen werden in einem Lösungsmittel in Gegenwart von Alkali, das in equimolarer Menge oder in einem molaren Überschuss gegenüber dem Polyethylenterephthalat vorliegt, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können, zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem resultierenden Terephthalsäuresalz und die oben genannte Zersetzungreaktionsstufe ist so aufgebaut, dass sie zwei oder mehr Stufen umfasst, d. h. mehrstufig ist.

Die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET werden hergestellt durch Zerkleinern von PET-Flaschen oder dgl. Da jeder PET-Artikel dieser Art viele Teile aufweist, die aus unterschiedlichen Materialien hergestellt sind, ist die für die Zersetzungreaktion erforderliche Zeit für jeden Teil verschieden. Daher ist zur vollständigen Zersetzung der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET eine Zeit erforderlich, die lang genug ist, um den Teil zu zersetzen, dessen Zersetzungreaktion unter allen Teilen die langsamste ist. Selbst wenn die Zersetzungreaktion an einem bestimmten Teil beendet ist, kann das Verfahren noch nicht zur nächsten Stufe fortschreiten, so lange noch an irgendeinem Teil eine Zersetzungreaktion stattfindet. Dies führt zu einer niedrigen Ausbeute.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bei dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung eine verbesserte Verfahrensausbeute erzielt wird, da die Zersetzungreaktionsstufe aus zwei oder mehr Stufen aufgebaut ist, d. h. mehrstufig ist, wobei die Zersetzungreaktionen in den Teilen der pulverisierten Produkte jeweils in den entsprechenden Stufen durchgeführt werden, sodass die Reaktionen in allen diesen Teilen gleichzeitig beendet werden können, was zu einer verbesserten Ausbeute des Verfahrens führt.

Gemäß einer Ausführungsform bei diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die oben genannte Zersetzungreaktionsstufe zwei Stufen umfassen; eine Vorerhitzungsstufe und eine Zersetzungreaktions-Erhitzungsstufe. In der Vorerhitzungsstufe werden die oben genannten pulverisierten Produkte vorher 5 min lang oder länger erhitzt auf eine Temperatur in dem Bereich von 104°C bis zu der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion der oben genannten pulverisierten Produkte im wesentlichen noch nicht beginnt. Andererseits werden die oben genannten pulverisierten Pro-

dukte in der Zersetzungreaktions-Erhitzungsstufe einer Zersetzungreaktion unterworfen bei einer Temperatur in dem Bereich von der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion der oben genannten pulverisierten Produkte im wesentlichen beginnt bis zu dem Siedepunkt des Lösungsmittels.

Als Lösungsmittel kann Ethylenglycol verwendet werden und das oben genannte Vorerhitzen kann bei einer Temperatur von 100 bis 140°C durchgeführt werden, während die oben genannte Zersetzungreaktion bei einer Temperatur von 130 bis 180°C durchgeführt werden kann. 5

Wie oben angegeben, beträgt bezüglich der Vorerhitzungsstufe, in der die oben genannten pulverisierten Produkte 10 min lang oder länger vorerhitzt werden auf eine Temperatur in dem Bereich von 140°C bis zu der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion der oben genannten pulverisierten Produkte im wesentlichen noch nicht beginnt, und bezüglich der Zersetzungreaktions-Erhitzungsstufe, in der die oben genannten pulverisierten Produkte einer Zersetzungreaktion unterworfen werden bei einer Temperatur in dem Bereich von der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion der oben 15 genannten pulverisierten Produkte im wesentlichen beginnt, bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, insbesondere dann, wenn als Lösungsmittel Ethylenglycol verwendet wird, die oben genannte Vorerhitzungs-Temperatur 100 bis 140°C, während die oben genannte Zersetzungreaktionstemperatur 130 bis 180°C beträgt. Durch Durchführung der Vorerhitzung vor der Zersetzungreaktion werden die amorphen Teile der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET kristallisiert und leicht einer Zersetzungreaktion unterworfen. Als Folge davon können die Zersetzungreaktionen in allen diesen Teilen gleichzeitig beendet werden, was zu einer verbesserten Ausbeute des Verfahrens in der Zersetzungreaktionsstufe führt.

Außerdem werden vor der Vorerhitzungsstufe die Verunreinigungen, die jeweils ein geringeres spezifisches Gewicht 20 als das Lösungsmittel haben, vorzugsweise entfernt.

Im allgemeinen enthalten die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET Verunreinigungen wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE). Wenn die Verunreinigungen erhitzt werden, werden sie mit Sicherheit geschmolzen. Es ist daher schwierig, nach dem Erhitzen diese Verunreinigungen zu entfernen. Wenn die Verunreinigungen nicht entfernt werden, sondern darin verbleiben, werden sie dann, wenn sie abgekühlt werden, fest. Dies kann zu Störungen in den anderen Stufen führen, die ablaufen nach der Zersetzungreaktionsstufe. Um diese Störungen zu vermeiden, ist es bevorzugt, dass Verunreinigungen wie PP und PE vor dem Erhitzen entfernt werden. Die Verunreinigungen schwimmen nämlich auf dem Lösungsmittel wie Ethylenglycol und Wasser, weil sie ein niedrigeres spezifisches Gewicht als das Lösungsmittel haben. Es ist daher mit Sicherheit möglich, die schwimmenden Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel zu entfernen, bevor es erhitzt wird. Insbesondere dann, wenn Ethylenglycol als Lösungsmittel verwendet wird, können diese Lösungsmittel leicht entfernt werden wegen des großen Unterschieds in Bezug auf das spezifische Gewicht zwischen den Verunreinigungen und Ethylenglycol. 30

Als Zersetzungreaktor, der in der Schlussstufe der oben genannten Zersetzungreaktionsstufe verwendet wird, kann ein Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ verwendet werden. Dieser Reaktor umfasst einen Zylinder, der einen Körperabschnitt und einen mit dem vorderen Endabschnitt des Körperabschnittes verbundenen kegelförmigen Abschnitt sowie eine Förderschnecke aufweisen, die in dem Zylinder angeordnet ist und die einen dem oben genannten kegelförmigen Abschnitt des Zylinders entsprechenden kegelförmigen Abschnitt aufweist. Dann werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, Lösungsmittel und Alkali in diesen Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ eingeführt. Die oben genannten pulverisierten Produkte werden, hauptsächlich in dem oben genannten Körperabschnitt, einer kontinuierlichen Zersetzungreaktion unterworfen, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können. Schließlich kann die resultierende Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus dem kegelförmigen Abschnitt des Zylinders extrudiert werden. 40

Wenn die Zersetzungreaktions-Aufschämmung in die nächste Stufe überführt wird, braucht keine große Menge Lösungsmittel in der Aufschämmung enthalten zu sein, da die Aufschämmung aus dem oben angegebenen kegelförmigen Abschnitt extrudiert wird. Die auf die nächste Stufe aufgegebene Beladung kann daher verringert werden. Außerdem wird diese Extrusion nach der Zersetzungreaktion in dem Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ kontinuierlich durchgeführt. Irgendeine zusätzliche Einrichtung für die Extrusion ist daher nicht erforderlich. 45

Als Alkali wird vorzugsweise Natriumcarbonat verwendet. Außerdem ist es bevorzugt, dass das Massenverhältnis zwischen den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat und dem Ethylenglycol beim Vorerhitzen auf 1 : 0,8 bis 1,2 und beim Zersetzungserhitzen auf 1 : 2,0 bis 2,5 eingestellt (festgelegt) wird.

Wenn Natriumcarbonat als Alkali verwendet wird, werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET der Zersetzungreaktion unterworfen, sodass Natriumterephthalat und Ethylenglycol erhalten werden können. In dieser Situation absorbiert das Natriumterephthalat das Ethylenglycol. Dann wird, wie oben angegeben, in einem bestimmten Teil, in dem die Zersetzungreaktion schnell abläuft, selbst nachdem die Zersetzungreaktion dieses Teils bereits beendet ist, die Reaktion fortgesetzt wegen des Teils, in dem die Zersetzungreaktion am langsamsten abläuft. Das heißt, nachdem die Zersetzungreaktion dieses Teils beendet ist, absorbiert das Natriumterephthalat weiterhin Ethylenglycol so lange die Zersetzungreaktion in anderen Teilen abläuft. Dies erfordert große Mengen an Ethylenglycol. 55

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung durch Vorsehen eines Vorerhitzens die Zersetzungreaktionen alter Teile der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET gleichzeitig beendet werden können. Dementsprechend kann die Menge an in dem Natriumterephthalat absorbiertem Ethylen herabgesetzt werden. Wenn das Massenverhältnis zwischen den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem PET und dem Ethylenglycol beim Vorerhitzen auf 1 : 0,8 bis 1,2 festgelegt wird und beim Zersetzungserhitzen auf 1 : 2,0 bis 2,5 festgelegt wird, können die Reaktionen in beiden Fällen wirksam durchgeführt werden. Als Folge davon kann der Verbrauch an Ethylenglycol herabgesetzt werden. Die Ethylenglycolmenge beim Zersetzungreaktions-Erhitzten bezieht sich hier nicht auf die Ethylenglycolmenge, die der Zersetzungreaktionsstufe zugeführt wird, sondern auf die Gesamtmenge von Ethylenglycol, das in der Vorerhitzungsstufe zugegeben wird, und Ethylenglycol, das in der Zersetzungreaktionsstufe zugegeben wird. 60

Gemäß einem vierten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, das ein Zersetzungreaktions-Erhitzten umfasst, das für die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in einem Lösungsmittel in Gegen- 65

wart von Alkali durchgeführt wird, das in einer äquimolaren Menge oder in einem molaren Überschuss gegenüber dem Polyethylenterephthalat vorliegt, sodass ein Terephthalsäuresalz und das Lösungsmittel erhalten werden können, zur Rückgewinnung der Terephthalsäure aus dem resultierenden Terephthalsäuresalz, und vor der Zersetzungreaktion werden die oben genannten pulverisierten Produkte einem thermischen Abbau unterworfen.

5 Wie oben angegeben, weist jeder PET-Gegenstand, beispielsweise eine PET-Getränkeflasche, viele Teile aus unterschiedlichen Materialien auf, sodass die für die Zersetzungreaktion erforderliche Zeit für jeden Teil verschieden ist.

Daher kann selbst nachdem die Zersetzungreaktion für ein bestimmtes Teil beendet ist, nicht die nächste Stufe durchgeführt werden, so lange die Zersetzungreaktion noch in irgendeinem Teil läuft. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass gemäß dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung vor der oben genannten Zersetzungreaktion 10 die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET einem thermischen Abbau unterworfen werden, sodass die Zersetzungreaktionen in allen Teilen gleichzeitig beendet werden. Insbesondere dann, wenn diese thermische Zersetzung bei einer Temperatur von 290 bis 330°C mehr als 5 min lang durchgeführt wird, werden die amorphen Teile der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET kristallisiert und unterliegen leicht der Zersetzungreaktion. Als Folge davon kann die Zersetzungreaktion schnell beendet werden, was zu einer hohen Ausbeute führt.

15 Der thermische Abbau kann durch Verwendung einer Förderschnecke kontinuierlich und leicht durchgeführt werden.

Außerdem kann die Wärme, die als Folge des thermischen Abbaus der pulverisierten Produkte entsteht, für die Zersetzungreaktions-Erhitzung im Kreislauf zurückgeführt werden. Dies bedeutet, dass die Wärme wirksam ausgenutzt werden kann, sodass ein wirksames Verfahren erhalten wird. Nach dem thermischen Abbau der pulverisierten Produkte werden diese in die Zersetzungreaktionsstufe eingeführt, in der sie erhitzt werden. Dann kann die Menge der zugeführten pulverisierten Produkte eingestellt werden. Auf diese Weise ist eine Temperatur-Kontrolle in dieser Stufe möglich.

Gemäß einem fünften Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur technischen Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat. Dieses Verfahren umfasst einen thermischen Crackungsprozess, bei dem die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in Gegenwart eines Lösungsmittels und von Alkali einer thermischen Crackung unterzogen werden, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können; und einen Entfernungsprozess, in dem das Lösungsmittel aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung entfernt wird durch Verdampfen des Lösungsmittels unter Atmosphärendruck oder unter verminderter Druck aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem resultierenden Terephthalsäuresalz.

Zur Entfernung des Lösungsmittels aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung, d. h. zur Auf trennung der thermischen Crackungs-Aufschämmung in das Terephthalsäuresalz und in das Lösungsmittel, ist es üblich, dass ein Filter oder ein Zentrifugen-Separator verwendet wird. Wenn jedoch eine solche Einrichtung verwendet wird, kann die Menge an entferntem Lösungsmittel nicht stabil gehalten werden, da die Teilchen aus dem Terephthalsäuresalz sehr fein sind. Außerdem erfordert der Entfernungsarbeitsgang viel Zeit. Andererseits wird bei diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung das Lösungsmittel unter Atmosphärendruck oder verminderter Druck verdampft. Daher kann die Menge an entferntem Lösungsmittel frei kontrolliert (eingestellt) werden und der Entfernungs-Arbeitsgang kann schnell durchgeführt werden.

Außerdem betrifft die Erfindung gemäß diesem Aspekt ein Verfahren zur technischen Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat. Dieses Verfahren umfasst einen thermischen Crackungsprozess, bei dem die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in Gegenwart eines Lösungsmittels und von Alkali einer thermischen Crackung unterworfen werden, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können; und einen Entfernungsprozess, in dem das Lösungsmittel aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung entfernt wird durch Verdampfen des Lösungsmittels unter Atmosphärendruck oder verminderter Druck, bis die Menge des in dem festen Terephthalsäuresalz enthaltenen Lösungsmittels auf 20 bis 30 Massenprozent desselben herabgesetzt worden ist, zur Rückgewinnung der Terephthalsäure durch Auflösung des festen Terephthalsäuresalzes in Wasser.

Bei dieser Ausführungsform werden das Lösungsmittel und das Ethylenglycol aus dem festen Terephthalsäuresalz entfernt, bis die Menge an in dem festen Terephthalsäuresalz enthaltenem Lösungsmittel auf 20 bis 30 Gew.-% desselben herabgesetzt worden ist. Die Menge an Wasser, die erforderlich ist, um das feste Terephthalsäuresalz zu lösen, kann ver ringert werden aufgrund der bestimmten Menge an Lösungsmittel, die in dem festen Terephthalsäuresalz enthalten ist.

50 Zur Durchführung des Verfahrens gemäß dieser Ausführungsform betrifft die Erfindung ein System zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat. Dieses System umfasst eine Zersetzungreaktionskammer vom horizontalen Typ; eine Rühr-Einrichtung zum Rühren des Lösungsmittels, des Alkali und der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, die in die Zersetzungreaktionskammer eingeführt werden; eine Erhitzungs-Einrichtung zum Erhitzen derselben, eine Vakuumkammer, die mit dem 55 oberen Abschnitt der oben genannten Zersetzungreaktionskammer in Verbindung steht; und eine Evakuierungs-Einrichtung, die mit der Vakuumkammer in Verbindung steht. Dann wird in diesem System das in der oben genannten Zersetzungreaktionskammer enthaltene Lösungsmittel durch die oben genannte Vakuumkammer entfernt und das resultierende feste Terephthalsäuresalz wird zur Rückgewinnung der Terephthalsäure verwendet.

Dieses System weist eine Vakuumkammer auf, die mit dem oberen Abschnitt der Zersetzungreaktionskammer in Verbindung steht, und es weist eine Evakuierungs-Einrichtung auf, die mit dieser Vakuumkammer in Verbindung steht. Durch Erzeugung eines Vakuums in der Zersetzungreaktionskammer kann das Lösungsmittel verdampft werden. Das heißt, die Zersetzungreaktionskammer kann nicht nur für die Zersetzungreaktion, sondern auch zur Entfernung des Lösungsmittels verwendet werden. Daher ist keine zusätzliche Einrichtung erforderlich zur Entfernung des Lösungsmittels. Außerdem kann in diesem System die Wärme wirksam ausgenutzt werden.

65 Bei diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann Carbonat als Alkali verwendet werden. Wenn Carbonat als Alkali verwendet wird, wird Kohlendioxid gebildet, sobald die Zersetzungreaktion beginnt. Die Zersetzungreaktionskammer kann daher so aufgebaut sein, dass sie durch dieses gebildete Kohlendioxid innen abgedichtet wird. In diesem Fall ist für diese Abdichtung kein inertes Gas (wie z. B. Stickstoff) erforderlich.

Außerdem betrifft die Erfindung gemäß dieser Ausführungsform ein System zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat. Dieses System umfasst einen Zersetzungreaktor, in dem die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in Gegenwart eines Lösungsmittels und von Alkali einer thermischen Crackung unterworfen werden, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können; einen Verdampfer, der eine Heiz-Oberfläche aufweist, die bei einer Temperatur gehalten wird, die gleich oder höher ist als der Siedepunkt des oben genannten Lösungsmittels; und eine Falleinrichtung, durch welche die oben genannte thermische Crackungs-Aufschämmung auf die Heizoberfläche herunterfällt. Dann wird in diesem System das in dem oben genannten Verdampfer verdampfte Lösungsmittel zurückgewonnen und in den oben genannten Zersetzungreaktor zurückgeführt.

In diesem System kann mittels der Falleinrichtung die thermische Crackungs-Aufschämmung aus Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol mit der Heizoberfläche in Kontakt gebracht werden, die bei einer Temperatur gehalten wird, die gleich oder höher ist als der Siedepunkt des oben genannten Lösungsmittels, und das Lösungsmittel kann schnell verdampft werden. Außerdem kann die Temperatur der Heizoberfläche so eingestellt werden, dass die Menge an entferntem Lösungsmittel frei kontrolliert (gesteuert) werden kann.

Gemäß einem sechsten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur technischen Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat. Dieses Verfahren umfasst die thermische Crackung der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in Gegenwart von Alkali, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können; die Entfernung von Ethylenglycol aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung, sodass ein festes Terephthalsäuresalz erhalten werden kann; die Auflösung des festen Terephthalsäuresalzes in Wasser, sodass eine Lösung des Terephthalsäuresalzes erhalten werden kann; die Neutralisation dieser Lösung des Terephthalsäuresalzes durch Zugabe einer Säure, sodass Terephthalsäure kristallisiert werden kann; und die Rückgewinnung der Terephthalsäure. Dann wird in diesem Verfahren die Säure in mehreren Stufen zugegeben und die zugegebene Säuremenge wird so festgelegt, dass der pH-Wert der Lösung in der Schlussstufe auf 2 bis 4 eingestellt wird. Außerdem werden in diesem Verfahren die aus der Schlussstufe erhaltenen Terephthalsäure-Kristalle in eine vorhergehende Stufe zurückgeführt und gelöst.

Zur Kristallisierung der Terephthalsäure wurde bisher üblicherweise die Lösung des Terephthalsäuresalzes durch Zugabe einer Säure neutralisiert, bis der pH-Wert der Lösung auf etwa 2 eingestellt war. In diesem Fall ist die Teilchengröße der resultierenden Terephthalsäure-Kristalle jedoch zu gering. Um dieses Problem zu lösen, wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem die Säure der Lösung des Terephthalsäuresalzes unter hohem Druck bei einer Temperatur von 100 bis 200°C zugegeben wird, wobei Terephthalsäure-Kristalle erhalten werden können, die jeweils eine große Teilchengröße aufweisen. Dieses Verfahren kompliziert jedoch die Anlage, was zu hohen Kosten führt. Da die so erhaltene Terephthalsäure kapillare Kristalle bilden kann, neigen außerdem die Kristalle dazu, zu brechen. Infolgedessen können nach dem konventionellen Verfahren keine Terephthalsäure-Kristalle erhalten werden, die jeweils eine größere Teilchengröße aufweisen.

Andererseits können nach dem Verfahren dieses Aspekts der Erfindung Terephthalsäure-Kristalle, die jeweils eine große Teilchengröße aufweisen, bei niedrigen Kosten erhalten werden.

Vorzugsweise wird die zugegebene Säuremenge so festgelegt, dass die Terephthalsäure in den Verfahrensstufen nicht kristallisiert.

Außerdem wird die Säure vorzugsweise in mehreren Stufen zugegeben, während die zugegebene Säuremenge so festgelegt wird, dass der pH-Wert der in der Schlussstufe erhaltenen Lösung auf 2 bis 4 eingestellt wird, und diese Lösung wird in einen Klassierer eingeführt, sodass klassierte feine Terephthalsäure-Kristalle zusammen mit der Mutterlauge in eine vorhergehende Stufe zurückgeführt werden. Diese Ausführungsform gewährleistet die Gewinnung einer Terephthalsäure mit einer großen Teilchengröße.

Es ist möglich, die die Terephthalsäure-Kristalle enthaltende Lösung einer Fest-Flüssig-Trennung zu unterwerfen, so dass die resultierenden Terephthalsäure-Kristalle in die vorhergehende Stufe zurückgeführt werden, um sie wieder aufzulösen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**Fig. 1** zeigt ein Fließdiagramm der gesamten ersten Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung;

**Fig. 2** erläutert den Aufbau eines Zersetzungreaktors vom horizontalen Typ;

**Fig. 3** erläutert den Aufbau einer Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung mit einem Quervorschubband;

**Fig. 4** stellt eine schematische Erläuterung des Aufbaus einer Ausführungsform einer Neutralisationskammer dar;

**Fig. 5(A)** und **5(B)** zeigen Diagramme der Teilchengrößenverteilung der Terephthalsäure, wenn eine Erhitzung bzw. keine Erhitzung in der Neutralisationsstufe durchgeführt wird;

**Fig. 6** stellt eine schematische Erläuterung einer Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung vom Quervorschubband-Typ dar;

**Fig. 7** zeigt ein Fließdiagramm der gesamten zweiten Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung;

**Fig. 8** zeigt ein Fließdiagramm der gesamten Ausführungsform gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung;

**Fig. 9** stellt eine schematische Erläuterung einer Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung vom Quervorschubband-Typ dar, die für die Fest-Flüssig-Trennung in einer Verfahrensstufe bei der gesamten Ausführungsform gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

**Fig. 10** zeigt ein Fließdiagramm der gesamten ersten Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung;

**Fig. 11** zeigt ein Fließdiagramm der gesamten zweiten Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Erfinbung;

Fig. 12 zeigt ein Fließdiagramm der gesamten dritten Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfinbung;

Fig. 13 zeigt eine vereinfachte Querschnittsansicht einer Förderschnecke, wie sie in dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfinbung verwendet wird;

Fig. 14 stellt eine vereinfachte Darstellung des Aufbaus einer Heizwalze dar, wie sie in dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfinbung verwendet wird;

Fig. 15 zeigt eine vereinfachte Längsschnittsansicht einer Zersetzungverdampfungs-Einrichtung der ersten Ausführungsform gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfinbung;

Fig. 16 zeigt eine vereinfachte Querschnittsansicht einer Zersetzungverdampfungs-Auflösungseinrichtung der ersten Ausführungsform gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfinbung;

Fig. 17 stellt eine vereinfachte Erläuterung einer Lösungsmittel-Entfernungs-Vorrichtung der zweiten Ausführungsform gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfinbung dar;

Fig. 18 zeigt ein Fließdiagramm der Neutralisation der ersten Ausführungsform gemäß dem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfinbung; und

Fig. 19 zeigt ein Fließdiagramm der Neutralisation der zweiten Ausführungsform gemäß dem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfinbung.

#### Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

Die vorliegende Erfinbung wird nachstehend unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen näher beschrieben.

Erfinbungsgemäß werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat als Ausgangsmaterial verwendet. Diese pulverisierten Produkte werden so festgelegt, dass sie Produkte umfassen, die beispielsweise entstehen beim Zerschneiden, Zerbrechen oder Zerkleinern von gebrauchtem PET, beispielsweise einer eingesammelten PET-Flasche. Vorzugsweise ist jedes pulverisierte Produkt ein 2 bis 8 mm-Quadrat. Als Lösungsmittel können dann Wasser, Ethylenglycol (EG), Propylenglycol (PG), Siliconöl und dgl. verwendet werden. In den nachfolgenden Ausführungsformen wird EG als Lösungsmittel verwendet.

#### Erste Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfinbung

Die Fig. 1 bis 4 und Fig. 6 erläutern die erste Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfinbung.

#### Zersetzungreaktionsstufe

Für die erfinbungsgemäße Zersetzungreaktion wird ein horizontaler Reaktor vom Schneckenpressen-Typ verwendet, wie er beispielhaft in der Fig. 2 dargestellt ist. Dieser Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ umfasst einen Zylinder 1, der einen Körperabschnitt 1A und einen mit dem vorderen Endabschnitt des Körperabschnitts 1A verbundenen kegelförmigen Abschnitt 1B aufweist; und eine Förderschnecke, die in dem Zylinder 1 angeordnet ist und einen kegelförmigen Abschnitt aufweist, der dem oben genannten kegelförmigen Abschnitt 1B des Zylinders 1 entspricht. Die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, Alkali, das in einer äquimolaren Menge oder in einem molaren Überschuss gegenüber dem Polyethylenterephthalat vorliegt, und Ethylenglycol werden in den oben genannten Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ eingeführt, in dem die Zersetzungreaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt wird, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol hauptsächlich im Körperabschnitt 1A erhalten werden können, und eine Zersetzungreaktions-Aufschlammung kann aus dem kegelförmigen Abschnitt des Zylinders extrudiert werden.

An der Basis des Körperabschnitts 1A befindet sich ein Beschickungseinlass 3, durch den die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat und das Alkali in den Zylinder 1 eingeführt werden, während eine Welle der Förderschnecke 2 als Beschickungseinlass 4 dient, durch den das Ethylenglycol in den Zylinder 1 eingeführt wird. Dann wird ein Mantel um den äußeren Umfang des Zylinders 1 herum angebracht und an diesem Mantel befinden sich ein Einlass 5 und ein Auslass 6 für das Heizmedium.

Die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat und das Alkali werden durch den oben genannten Beschickungseinlass 3 in den Zylinder 1 eingeführt und das Ethylenglycol wird durch den oben genannten Beschickungseinlass 4 in den Zylinder 1 eingeführt. Während die zugeführten Materialien dann in dem Körperabschnitt 1A mittels der Förderschnecke 2 in Richtung auf den vorderen Endabschnitt weiter transportiert werden, werden sie einer Rührung unterworfen, sodass durch die Zersetzungreaktion kontinuierlich ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können.

Dann wird die resultierende Zersetzungreaktions-Aufschlammung aus dem kegelförmigen Abschnitt 1B extrudiert. Während die zugeführten Materialien gleichmäßig ohne Rückmischen zugeführt werden können, kann die Aufschlammung aus dem kegelförmigen Abschnitt 1B extrudiert werden.

Wie oben angegeben, sind der Zylinder 1 und die Förderschnecke 2 so aufgebaut, dass sie jeweils kegelförmige Abschnitte aufweisen, wodurch die Auslass-Einrichtungen (Öffnungs-Einrichtungen) gebildet werden können. Aufgrund dieser Auslass-Einrichtung kann die Menge an erforderlichem Ethylenglycol verringert werden. Außerdem ermöglicht die Auslass-Einrichtung einen hohen Effekt der Filtration in einer nachfolgenden Filtrierstufe (Fest-Flüssig-Trennstufe). Wenn die Auslass-Einrichtung nicht vorgesehen ist, beträgt die Menge an Ethylenglycol, die in der resultierenden Zersetzungreaktions-Aufschlammung enthalten ist, konkret etwa 70%, während dann, wenn die Auslass-Einrichtung vorgesehen ist, diese auf etwa 30% herabgesetzt werden kann.

Das Alkali umfasst vorzugsweise Natriumcarbonat als eine Hauptkomponente und besonders bevorzugt umfasst es

20% oder weniger Alkalimetallhydroxid wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Wenn das Natriumhydroxid darin enthalten ist, kann der Wirkungsgrad der Zersetzungsreaktion verbessert sein. Wenn das Natriumcarbonat als Hauptkomponente des zugeführten Alkali verwendet wird, dann wird Kohlendioxid gebildet, wenn die Zersetzungsreaktion beginnt. In diesem Fall ist kein Inertgas (wie z. B. Stickstoff) erforderlich. Außerdem ist das Natriumcarbonat billig und seine Kosten betragen etwa die Hälfte derjenigen von Natriumhydroxid.

5

Das gebildete Kohlendioxid wird durch einen Gasdurchgang 7 aus diesem System ausgetragen. In diesem Gasdurchgang 7 ist ein Selktorventil vorgesehen, das die Auswahl zwischen dem Austrag des Kohlendioxids und der Zuführung eines Inertgases (wie z. B. Stickstoff) ermöglicht.

10

Das Alkali wird vorzugsweise mit den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat durch direktes Aufsprühen oder dgl. vorher in Kontakt gebracht. Durch diese Behandlung kann die Dauer der Zersetzungsreaktion bei einer Zersetzungsreaktions-Temperatur von 120 bis 190°C auf 1/5 bis 1/8 verkürzt werden.

#### Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe

Die oben genannte Zersetzungsreaktions-Aufschämmung aus dem Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol wird mittels einer Pumpe durch eine Transport-Rohrleitung in eine Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungs-Entfernungs-Vorrichtung überführt. Als eine derartige Vorrichtung kann eine Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung 102 vom Quervorschubbard-Typ verwendet werden, wie sie beispielhaft in der Fig. 3 dargestellt ist (die Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung vom Quervorschubbard-Typ gemäß Fig. 1 ist lediglich eine vereinfachte Darstellung). In einem Filterabschnitt der Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung 102 vom Quervorschubbard-Typ wird das Ethylenglycol von der Zersetzungsreaktions-Aufschämmung abgetrennt. Eine detaillierte Erläuterung dieser Abtrennung wird nachstehend gegeben. Alternativ kann die Trennung mit einer anderen Art eines Separators, beispielsweise einem Zentrifugen-Separator, durchgeführt werden.

15

Das in der Zersetzungsreaktions-Aufschämmung enthaltene Ethylenglycol wird durch Absaugen an einem Filter-Separator 71 mittels einer Vakuumpumpe 61 abfiltriert. Das Filtrat wird mittels einer Pumpe 42 durch eine Transport-Rohrleitung 12 in einen Filtratank 81 überführt und dort wird das Filtrat gesammelt. Das in dem Filtratank 81 gesammelte rohe Ethylenglycol wird zu einem geeigneten Zeitpunkt mittels einer Pumpe 43 durch eine Transport-Rohrleitung 13 in eine Reinigungskolonne 110 eingeführt, in der die Verunreinigungen aus dem rohen Ethylenglycol entfernt werden. Alternativ können die Verunreinigungen durch einen Destillations- oder Membranprozess entfernt werden.

20

Das Ethylenglycol, aus dem die Verunreinigungen entfernt worden sind, wird durch eine Transport-Rohrleitung 14 in einen Filtratank 82 überführt und das Ethylenglycol wird dort gesammelt. Das in dem Filtratank 82 gesammelte Ethylenglycol wird mittels einer Pumpe 52 zu einem geeigneten Zeitpunkt durch eine Transport-Rohrleitung 30 in einen horizontalen Reaktor vom Schneckenpressen-Typ überführt. Dann wird das Ethylenglycol in diesem Reaktor als Lösungsmittel für die Zersetzungsreaktion wiederverwendet.

25

Selbst ein Ethylenglycol, in dem die Verunreinigungen verblieben sind, kann als Lösungsmittel für die Zersetzungsreaktion verwendet werden, so lange die Verunreinigungen die Reinheit der Terephthalsäure nicht beeinflussen. Außerdem kann ein Teil des gereinigten Ethylenglycols als Material für die Herstellung von PET wiederverwendet werden.

30

Das Terephthalsäuresalz, das durch Abtrennung von Ethylenglycol von der Zersetzungsreaktions-Aufschämmung zurückgewonnen wird, wird kontinuierlich in einen Auflösungs-Abschnitt der Vakuumfiltrier-Auflösungs-Einrichtung 102 vom Quervorschubbard-Typ eingeführt. Dann wird die Terephthalsäure in diesem Auflösungs-Abschnitt in heißem Wasser gelöst, das auf diesen Abschnitt nach unten gesprührt wird. In diesem Fall wird das heiße Wasser beispielsweise in der 3- bis 5-fachen Menge der Terephthalsäure bei einer Temperatur von etwa 80°C verwendet, sodass eine Lösung des Terephthalsäuresalzes erhalten wird. Anstelle dieses heißen Wassers können auch verwendet werden das Waschwasser einer Absorptionskolonne, das Wasser, das aus einer Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe ausgetragen wird und das Kondensat, das erhalten wird beim Abkühlen von Wasserdampf, der aus einer Kondensations-, Kristallisierungs- und Mibrabilit-Abtrennungsstufe stammt. Diese Adsorptionskolonne und diese Stufen werden nachstehend erläutert.

40

Die Lösung des Terephthalsäuresalzes wird durch Absaugen mittels einer Vakuumpumpe 61 in einem Lösungsseparator 72 abfiltriert. Die abgetrennte Lösung wird mittels einer Pumpe 51 durch eine Rohrleitung 29A in die nachfolgende Stufe zur Entfernung von löslichen Verunreinigungen überführt.

45

In der Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung 102 vom Quervorschubbard-Typ ist an dem stromabwärts gelegenen Seite des Endabschnitts eines Filtertuchs 96 ein Kratzer 98 so angeordnet, dass er der Laufrichtung des Filtertuchs gegenüberliegt, sodass die unlöslichen Verunreinigungen entfernt werden können.

50

#### Verunreinigungsentfernungsstufe

55

Die Lösung des Terephthalsäuresalzes wird mittels der Pumpe 51 durch die Rohrleitung 29A in den Verunreinigungs-Separator, beispielsweise eine mit Aktivkohle gefüllte zylindrische Adsorptionskolonne 104 vom vertikalen Typ, überführt. Die Strömungsrate dieser Lösung beträgt vorzugsweise 5 bis 10 mm/m<sup>2</sup>.min. In diesem Separator können die in der Lösung des Terephthalsäuresalzes enthaltenen löslichen Verunreinigungen an der Aktivkohle adsorbiert und entfernt werden. Nach der Adsorption wird die Aktivkohle in dem Separator 104 mit heißem Wasser gewaschen. Das verwendete Waschwasser wird aus dem Separator 104 ausgetragen und durch die Transportleitung 106 in die Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung 102 vom Quervorschubbard-Typ zurückgeführt. In dieser Auflösungseinrichtung kann das zurückgeführte Wasser als regeneratives Waschwasser wiederverwendet werden. Außerdem ist es bevorzugt, dass zur Entfernung von pulverisierter Kohle eine vorherige Rückwaschung durchgeführt wird für körnige Kohle oder granulierte Kohle. In dieser Stufe kann anstelle von oder zusätzlich zu der Aktivkohle ein Ionenaustauscherharz verwendet werden. Alternativ kann zur Entfernung der Verunreinigungen ein Membran-Verfahren angewendet werden.

60

65

## Neutralisations- und Kristallisationsstufe

Nach der Verunreinigungs-Entfernungsstufe wird die Lösung des Terephthalsäuresalzes mit einer Säure, beispielsweise Schwefelsäure, in einer Neutralisationskammer 114 neutralisiert, sodass der pH-Wert der Lösung auf etwa 2 bis 4 eingestellt wird. Als Säure, die der Lösung zugegeben wird, kann eine Mineralsäure wie Schwefelsäure, Chlorwassersäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Schwefelsäure.

In der Neutralisationskammer 114 ist es erforderlich, dass die Säure zur Gewährleistung der Neutralisation gerührt und gleichmäßig durchmischt wird. Eine Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle wird gebildet durch die Neutralisation und sie wird in einen Kristallisations-Behälter 105 überführt und dort gesammelt. Dieser Behälter 105 ist beispielweise begrenzt durch einen zylindrischen Rührer vom vertikalen Typ, der auf seinem äußeren Umfang von einem Mantel 91 umgeben ist, durch den ein Heizmedium geführt wird.

In dem Neutralisations-Behälter 114 beginnt die Neutralisation im Augenblick der Zugabe der Säure. Dann werden die feinen Terephthalsäure-Kristalle gebildet, während gleichzeitig nicht-umgesetzte Säure in einem Aggregat aus den feinen Terephthalsäure-Kristallen eingeschlossen wird. Nach der Neutralisation in dem Kristallisations-Behälter 105 tritt die eingeschlossene Säure aus dem Aggregat aus, wodurch die Neutralisation verzögert werden kann. Als Folge davon kann der pH-Wert nicht genau eingestellt werden und die Terephthalsäure kann wegen dieser instabilen Neutralisation nicht zuverlässig hergestellt werden.

Um dieses Problem zu lösen, ist, wie in **Fig. 4** dargestellt, ein Ultraschall-Generator 114B an dem Neutralisations-Behälter 114 vorgesehen. Dann wird in diesem Behälter 114 die Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle, während sie mit einem Rührer 114A gerührt wird, einer schwachen Ultraschall-Behandlung unterworfen, die durch den Ultraschall-Generator 114B hervorgerufen wird. Auf diese Weise wird verhindert, dass die Säure in dem Aggregat der feinen Terephthalsäure-Kristalle eingeschlossen wird, wodurch der pH-Wert genau eingestellt werden kann und die Terephthalsäure zuverlässig hergestellt werden kann.

Der Neutralisations-Behälter 114 ist in der Regel kleiner als der Kristallisations-Behälter 105, beispielsweise liegt das Volumen des Neutralisations-Behälters 114 in der Größenordnung von 1/50 bis 1/500 des Volumens des Kristallisations-Behälters 105. Während des Rührens mit dem Rührer 114A in dem Neutralisations-Behälter 114 wird eine Säure (Schwefelsäure) in eine Rührwelle eingeführt. Der Rührer 114A ist beispielsweise so aufgebaut, dass eine Rührschaufel 114C ein durchgehendes Loch 114D aufweist, das mit der Rührwelle in Verbindung steht. In diesem Fall wird die Schwefelsäure durch die Rührwelle in das durchgehende Loch 114D eingeführt, aus dem es in die Lösung des Terephthalsäuresalzes (die Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle) injiziert wird. Auf diese Weise kann der Rühr- und Mischeffekt verbessert werden. Außerdem ergibt dieser Aufbau einen anderen Effekt, verglichen mit dem Fall, bei dem die Säure (Schwefelsäure) von oben her in den Neutralisations-Behälter 114 eingeführt wird. Insbesondere wird verhindert, dass die Säure in jedem feinen Terephthalsäure-Kristall eingeschlossen wird. Deshalb haben die resultierenden Terephthalsäure-Kristalle einheitliche Teilchengrößen.

Die Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle wird in dem Kristallisations-Behälter 105 gesammelt, in dem diese Aufschämmung gerührt wird, sodass die Teilchengröße jedes Terephthalsäure-Kristalls gleichmäßig wachsen kann.

Das Rühren wird in dem Kristallisations-Behälter 105 bei einer konstanten Temperatur von 50 bis 95°C, beispielsweise bei etwa 85°C, durchgeführt und gleichmäßig gewachsene Kristalle werden aus dem Boden des Kristallisations-Behälters 105 mittels der Pumpe 45 ausgetragen. Auf diese Weise ist die Teilchengrößeverteilung der Terephthalsäure-Kristalle gleichmäßig, wie aus den **Fig. 5(A)** und **5(B)** hervorgeht, welche die Verteilung bei Raumtemperatur bzw. bei erhöhter Temperatur zeigen. Schließlich kann in der nächsten Fest-Flüssig-Trennung die Filtrationsgeschwindigkeit erhöht werden, wie in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

45 Temperatur bei der Neutralisation	Filtrationsgeschwindigkeit
85°C	18,7 kg DS/m <sup>2</sup> /h
Raumtemperatur	5,7 kg DS/m <sup>2</sup> /h

## 50 Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe

Die in der Neutralisations- und Kristallisationsstufe erhaltene resultierende Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle wird durch eine Rohrleitung 17 in einen Fest-Flüssig-Separator, beispielsweise einen Vakuumfilter 106 vom Quer-vorschubband-Typ, eingeführt.

Der Vakuumfilter 106 vom Quervorschubband-Typ wird nachstehend unter Bezugnahme auf die **Fig. 6** im Detail beschrieben. Zuerst wird die Aufschämmung einem laufenden Filtertuch 96 zugeführt, mit dem die Aufschämmung entlang der horizontalen Richtung (linke Seite zur rechten Seite in dieser Figur) transportiert wird. Während dieser Zuführung werden die Säure und das Alkalischsalz durch Vakuumabsaugen mittels einer Vakuumpumpe 61 in eine Vakuumbox 97 gefiltert, der in der gleichen Richtung läuft wie das Filtertuch 96. Danach werden sie durch eine Transport-Rohrleitung 26A in einen Filtrat-Separator 71A überführt und dort gesammelt.

Das Filtertuch 96 wird mit heißem Wasser gewaschen. Dieses Waschwasser wird in einen Filtertuch-Wäscher 27A überführt und das Waschwasser wird dort vorübergehend gesammelt. Es wird kontinuierlich durch eine Transport-Rohrleitung 27 in einen Wäscher 27B1 überführt und das Waschwasser wird dort gesammelt. Dieses gesammelte Waschwasser wird zum Waschen von Terephthalsäure verwendet. Die Terephthalsäure wird aus der Aufschämmung erhalten, die durch Absaugen filtriert wird, um das Alkalischsalz zu entfernen. Nach dem Waschen der Terephthalsäure wird das Waschwasser durch Absaugen in der Vakuumbox 97 mittels der Vakuumpumpe 61 filtriert. Dann wird das Waschwasser durch eine Transport-Leitung 28 in einen Filtratank 72A überführt und das Waschwasser wird dort gesammelt. Das in dem Fil-

trattank 72A gesammelte Waschwasser wird daraus ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung 29 in einen Wäscher 27B2 überführt und gesammelt und zum Waschen der Terephthalsäure wieder verwendet.

Nach diesem Waschen wird das wieder verwendete Waschwasser durch Absaugen an der Vakuumbox 97 mittels der Vakuumpumpe 61 filtriert. Dann wird das Waschwasser durch eine Transport-Rohrleitung 26B in einen Filtrat-Separator 71B überführt und das Waschwasser wird dort aufbewahrt. Dieses aufbewahrte Waschwasser kann dann zum Waschen der Terephthalsäure wieder verwendet werden.

Wie in der Tabelle 2 angegeben, wird durch dieses Waschen vom Gegenstrom-Typ die Reinheit der resultierenden Terephthalsäure verbessert.

Tabelle 2

10

Kuchen-Waschverhältnis (1/kg DS)	Reinheit der Terephthalsäure (nach dem Trocknen)	
5	91,9%	
10	97,7%	
20	98,3%	15

### Kondensations-, Kristallisierungs- und Mirabilit-Abtrennungs-(Alkalisalz-Rückgewinnungs)-Stufe

Das aus dem Filtrat-Separator 71A, 71B gesammelte Alkalisalz wird durch eine Transport-Rohrleitung 20 in einen Filtrattank 83 überführt und das Alkalisalz wird dort vorübergehend gelagert. Dann wird das Alkalisalz daraus ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung 21 und durch eine Heizeinrichtung 32 zum Verdampfen des Wassers in einen Kristallisator 33 überführt.

In dem Kristallisator 33 wird der Druck mittels einer Vakuumpumpe 62 reduziert. Das in der Aufschämmung des Alkalisalzes enthaltene Wasser wird dadurch verdampft, der resultierende Wasserdampf wird durch Abkühlen kondensiert für die Wiederverwendung als Wasser für die Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungs-Entfernungs-Stufe oder als Waschwasser für das Filtertuch und den Kuchen in der Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe.

Die Aufschämmung der Kristalle wird aus dem Kristallisator 33 ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung 19 in einen Zentrifugen-Separator 108 überführt. In diesem Zentrifugen-Separator 108 wird die Aufschämmung einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen, sodass das Alkalisalz, Ethylenglycol und ein Alkali erhalten werden können. Das abgetrennte Alkalisalz wird mittels eines Förderbandes 113 in einen indirekt beheizten Trockner, beispielsweise einen Rotations-Vakuumtrockner 109 vom Puddel-Typ überführt, der so aufgebaut ist, dass er mit einem Mantel 94 und einer Welle 95 ausgestattet ist, wobei durch beide ein Heizmedium recycelt werden kann. In dem Trockner 109 wird das Alkalisalz in einem Vakuum getrocknet und ein Alkalisalz mit einer hohen Reinheit kann daraus gewonnen werden.

Wenn Schwefelsäure in der Neutralisationsstufe verwendet wird, kann als Alkalisalz Mirabilit erhalten werden, der als Produkt mit vielen Anwendungs-Möglichkeiten eingesetzt werden kann.

Andererseits werden das abgetrennte Ethylenglycol und das Alkali aus dem Zentrifugen-Separator 108 ausgetragen und durch eine Transport-Leitung 23 in den Filtrattank 84 überführt und das abgetrennte Ethylenglycol und das abgetrennte Alkali werden dort vorübergehend gelagert. Dann werden das Ethylenglycol und das Alkali aus dem Filtrattank ausgetragen und durch eine Transport-Leitung 24 in den oben genannten Filtrattank 81 überführt und das Ethylenglycol und das Alkali werden miteinander gemischt. Danach wird dieser Arbeitsgang wie oben angegeben fortgesetzt.

### Trocknungs- und Pulverisierungsstufe

Andererseits wird die Terephthalsäure, die in dem Vakuumfilter 106 vom Quervorschubbard-Typ gewaschen worden ist, mittels eines Förderbandes 112 in einen indirekt beheizten Trockner, beispielsweise einen Rotations-Vakuumtrockner 107 vom Puddel-Typ überführt, der so aufgebaut ist, dass er mit einem Mantel 94 und einer Welle 95 ausgestattet ist, wobei durch beide ein Heizmedium im Kreislauf geführt werden kann. In dem Trockner 107 wird der Druck mittels einer Vakuumpumpe 63 reduziert. Die Terephthalsäure kann dann in einem Vakuum schnell und ohne Beeinträchtigung getrocknet werden, sodass eine Terephthalsäure mit einer hohen Reinheit zurückgewonnen werden kann. Der beim Trocknen gebildete Wasserdampf wird durch eine Transport-Rohrleitung 25 geführt und durch Abkühlen kondensiert. Das resultierende Wasser wird dann durch eine Transport-Rohrleitung 22 in den Filtrattank 83 überführt und das Wasser wird dort gesammelt.

Danach kann eine Pulverisierung der zurückgewonnenen (abgetrennten) Terephthalsäure nach einem bekannten Verfahren durchgeführt werden.

45

50

55

### Zweite Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung

Die Fig. 7 zeigt die zweite Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung. Bei dieser Ausführungsform wird in der Zersetzungreaktionsstufe eine Zersetzungreaktion in einem zylindrischen Rührer 101 vom vertikalen Typ durchgeführt. Der zylindrische Rührer 101 vom vertikalen Typ ist mit einem Heizmantel 91 auf seinem äußeren Umfang ausgestattet, durch den ein Heizmedium 92 geführt wird, und dieser Rührer 101 enthält eine Kühlslange 93 zur Einstellung der Temperatur. Das Rühren wird in dem Rührer 101 beispielsweise 30 bis 90 min lang bei der Temperatur von 120 bis 190°C unter Atmosphärendruck durchgeführt, wodurch die Zersetzungreaktion erzielt werden kann.

60

65

Die Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus dem Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol wird aus dem Rührer 101 ausgetragen und mittels einer Pumpe 41 durch eine Transport-Rohrleitung 11 in eine Vakuumfiltrier-Auflösungs-Einrichtung 102 vom Quervorschubbard-Typ direkt oder nach einem Austragsarbeitsgang an einem Auslass 100 überführt.

Der Auslass 100 ist so aufgebaut, dass er eine Struktur vom Schneckenpressen-Typ hat und eine Fördereschnecke 100A aufweist, die kegelförmig ist und darin angeordnet ist. Aus einem geeigneten Punkt des Körperabschnitts des Auslasses 100 kann Ethylenglycol in den zylindrischen Rührer 101 vom vertikalen Typ mittels der Pumpe 7 zurückgeführt werden. Durch Vorsehen des Auslasses 100 wird die Menge an erforderlichem Ethylenglycol verringert. Zusätzlich kann die Filtrationsausbeute der nachfolgenden Filtrationsstufe (Fest-Flüssig-Trennung) pro Stunde verbessert werden.

#### Ausführungsform entsprechend dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung

Die Fig. 8 und 9 zeigen die Ausführungsform gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung. Bei dieser Ausführungsform wird auf die gleiche Weise wie bei der zweiten Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung die Zersetzungreaktion in einem zylindrischen Rührer 101 vom vertikalen Typ durchgeführt.

Die Zersetzungreaktions-Aufschämmung, die aus dem Zersetzungreaktor in dem zylindrischen Rührer 101 vom vertikalen Typ erhalten wird, wird daraus ausgetragen und in einen Vakuumfilter 106A vom Quervorschubband-Typ überführt, der in der gleichen Weise aufgebaut ist wie der Vakuumfilter 106 vom Quervorschubband-Typ in der späteren 15 Stufe der ersten Ausführungsform. Dann wird in dem Vakuumfilter 106A vom Quervorschubband-Typ Ethylenglycol aus der Aufschämmung entfernt und das Waschen wird mit einer Waschlüssigkeit (Wasser) durchgeführt.

Nachdem das Ethylenglycol entfernt worden ist, kann das Terephthalsäuresalz zurückgewonnen werden und es wird in einen zylindrischen Rührer 103 vom vertikalen Typ, der getrennt von dem Vakuumfilter 106A vom Quervorschubband-Typ vorgesehen ist, mittels eines Kuchen-Transport-Förderbandes eingeführt. In den zylindrischen Rührer 103 vom vertikalen Typ wird heißes Wasser von etwa 80°C eingeführt. In diesem Fall wird das heiße Wasser in der dreifachen Menge des Salzes der Terephthalsäure verwendet. Als heißes Wasser kann das oben genannte, in diesem System regenerierte Wasser ebenso wie regeneriertes Waschwasser, das aus einer mit Aktivkohle gefüllten zylindrischen Adsorptionskolonne 104 vom vertikalen Typ ausgetragen worden ist, verwendet werden und durch eine Transport-Rohrleitung 16 transportiert werden.

Die Lösung des Terephthalsäuresalzes wird mittels einer Pumpe 44 durch eine Transport-Rohrleitung 15 in eine Stufe zur Entfernung von löslichen Verunreinigungen, beispielsweise in die mit Aktivkohle gefüllte zylindrische Adsorptionskolonne 104 vom vertikalen Typ, eingeführt. Vor Durchführung der Entfernungsoperation werden vorzugsweise die unlöslichen Verunreinigungen mit einem Prüffilter 99, das in dem vertikalen zylindrischen Rührer 103 vorgesehen ist, oder dgl. entfernt, sodass die Lösung des Terephthalsäuresalzes in die Stufe zur Entfernung der Verunreinigungen eingeführt 30 wird, wobei die unlöslichen Verunreinigungen nicht mehr in der Lösung enthalten sind.

Bei dieser Ausführungsform kann ähnlich wie bei der zweiten Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung die Zersetzung-Aufschämmung aus Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol einem Austrag an einem Auslass (100 in der Fig. 7) unterworfen werden, bevor sie in ein Vakuumfilter 106A vom Quervorschubband-Typ eingeführt wird.

35

#### Andere Ausführungsformen

Wie oben angegeben, können zur Abtrennung des Ethylenglycols von der Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus dem Terephthalsäuresalz und dem Ethylenglycol anstelle der Vakuumfiltrier-Auflösungs-Einrichtung 102 vom Quervorschubband-Typ andere Separatoren, z. B. ein Zentrifugen-Separator, verwendet werden. Außerdem ist es möglich, dass die Elemente der oben genannten Ausführungsformen in geeigneter Weise miteinander kombiniert werden zur Bildung erfindungsgemäßer Systeme.

#### Basisbeispiel

45

Ein zylindrischer Rührer vom vertikalen Typ, der eine Größe von 150 mm im Durchmesser mal 200 mm Höhe hat und mit einem Heizmantel auf seinem äußeren Umfang ausgestattet ist, wird mit Ethylenglycol gefüllt. Nachdem die Zutaten auf eine Temperatur von 170°C erhitzt worden sind, werden 600 g pulverisierte Produkte aus verbrauchtem PET, die jeweils die Gestalt von 6 bis 8 mm-Quadraten haben, und 330 g Natriumcarbonat in den Rührer eingeführt. Dann werden 50 die Zutaten 40 min lang miteinander umgesetzt, während sie gerührt werden. Danach werden das Ethylenglycol und das Natriumterephthalat durch Zentrifugenabscheidung von der resultierenden Reaktions-Aufschämmung abgetrennt. Dann werden das abgetrennte Ethylenglycol und Natriumterephthalat 2 h lang in einem Vakuumofen bei einer Temperatur von 130°C getrocknet zur Erzielung einer ausreichenden Dehydratisierung. Dabei werden ein getrockneter Feststoff (Natriumterephthalat, unlösliches PET und feste Verunreinigungen) und ein Filtrat (Ethylenglycol und unlösliche Verunreinigungen) erhalten. Aus dem Filtrat werden die unlöslichen Verunreinigungen durch Destillation abgetrennt und das Ethylenglycol wird für die Wiederverwendung zurückgewonnen.

Andererseits wird der getrocknete Feststoff in Wasser gelöst. Das Wasser wird in der fünffachen Menge des getrockneten Feststoffs verwendet. Dann werden aus der Lösung die unlöslichen festen Verunreinigungen durch Zentrifugen-Abscheidung entfernt. Danach wird das resultierende Filtrat in eine mit Aktivkohle gefüllte Mehrstufen-Kolonne (in der 60 die Teilchengröße der jeweiligen Aktivkohle nach unten allmählich abnimmt und in der mittleren Stufe ein Kationenaustauscherharz mit vorgesehen ist) eingeführt. In dieser Kolonne werden lösliche Verunreinigungen aus dem Filtrat entfernt, wodurch 7000 ml einer Lösung von Natriumterephthalat mit einer hohen Reinheit erhalten werden können.

Der Natriumterephthalat-Lösung werden etwa 310 g konzentrierte Schwefelsäure zur Neutralisation zugegeben, während die Lösung gerührt wird, bis der pH-Wert der Lösung auf etwa 2 eingestellt ist. Dann wird die neutralisierte Lösung 65 durch eine Zentrifugen-Trennung in einen Terephthalsäurekuchen und eine Natriumsulfat-Lösung aufgetrennt. Der Terephthalsäurekuchen wird mit ausreichend Wasser gewaschen und getrocknet, sodass 510 g Terephthalsäure zurückgewonnen werden. Ihre Reinheit betrug 99,9% und die Rückgewinnung betrug 98,5%. Andererseits wird die Natriumsulfat-Lösung zur Dehydratisierung erhitzt, sodass Mirabilit zurückgewonnen werden kann.

## Beispiel 1

Entsprechend der ersten Ausführungsform gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung

Ein in diesem Beispiel verwendeter Heizreaktor hat eine Größe von 200 mm Durchmesser und 1000 mm Länge. Der Reaktor weist einen Beschickungs-Abschnitt, einen Zersetzungreaktions-Abschnitt, einen Extrusions-Abschnitt und einen Austrags-Abschnitt mit kegelförmigem Querschnitt auf. Der Austrags-Abschnitt mit kegelförmigem Querschnitt ist 200 mm lang und sein Durchmesser nimmt von seinem spitzen Ende abwärts von 200 mm auf 100 mm ab. Dieser Reaktor weist auch eine Schnecke mit einer Leitschaufel auf, die longitudinal in dem Reaktor angeordnet ist. Die Ganghöhe der Leitschaufel beträgt 10 mm in dem Beschickungs-Abschnitt und 5 mm in dem Zersetzungreaktions-Abschnitt, dem Extrusions-Abschnitt und dem kegelförmigen Austrags-Abschnitt. Zuerst wird der Erhitzungs-Reaktor mit Ethylenglycol gefüllt und auf eine Temperatur von 170°C erhitzt. Dann werden etwa 5 kg pulverisiertes verbrauchtes PET (Flocken, die jeweils die Gestalt von 5 bis 8 mm-Quadraten haben) und 2,7 kg Natriumhydrat kontinuierlich in den Erhitzungs-Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 80 g/min bzw. 40 g/min eingeführt. Dann wird die Zersetzungreaktion in dem Reaktor 1 h lang bei einer Schnecken-Rotationsgeschwindigkeit von 5 UpM kontinuierlich durchgeführt.

Danach werden die extrudierte und ausgetragene Aufschlammung aus Natriumterephthalat, die 30% Ethylenglycol enthält, in eine Vakuumfiltrier-Auflösungs-Einrichtung vom Quervorschubband-Typ eingeführt und die Aufschlammung wird auf der Auflösungs-Einrichtung abgeschieden, wobei ihre Dicke etwa 6 mm beträgt. Die Vakuumfiltrier-Auflösungseinrichtung vom Quervorschubband-Typ hat eine Größe von 300 mm breit und 5000 mm lang (4000 mm für die Filtration durch Absaugen und 1000 mm für die Auflösung). Dann wird die Aufschlammung durch Absaugen mit einer Absaug-Geschwindigkeit von 3,5 cm/min filtriert, wodurch die Dicke der Aufschlammung auf etwa 4 mm vermindert wird. Diese Aufschlammung wird in Wasser in der fünfzehn-fachen Menge der Aufschlammung aufgelöst. Danach wird die resultierende Natriumterephthalat-Lösung in eine Aktivkohle-Kolonne mit der Größe von 200 mm im Durchmesser und einer Länge von 500 mm eingeführt. In dieser Aktivkohle-Kolonne werden die löslichen Verunreinigungen mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 250 mm/min entfernt. Die Lösung wird zusammen mit 70 ml/mm Schwefelsäure, die einen pH-Wert von 4 hat, kontinuierlich in eine Neutralisationskammer eingeführt. In der Neutralisationskammer werden die Lösung und die Schwefelsäure durch Anwendung von Ultraschall-Vibrationen gerührt. Die kristallisierte Terephthalsäure und das Wasser werden aus dem Boden der Neutralisationskammer ausgetragen und in einen Vakuumfilter vom Quervorschubband-Typ eingeführt. In diesem Filter wird die Terephthalsäure durch Gegenstromwaschen gewaschen und getrocknet und im Rotations-Vakuumtrockner vom Puddel-Typ, der mit einer Zerkleinerungs-Einrichtung ausgestattet ist, pulverisiert. Schließlich können 3,2 kg Terephthalsäure mit einer hohen Reinheit erhalten werden, die eine enge Teilchengrößeverteilung aufweist. Ihre Reinheit beträgt 99%, die Teilchengrößeverteilung beträgt  $35 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$  und die Rückgewinnung beträgt 95,4%.

Die in dem Filter gesammelte Natriumsulfat-Lösung ergibt in einer Kondensations-, Kristallisierungs- und Mirabilit-Abtrennungsstufe kristallinen Mirabilit. Außerdem wird das aus dem Wasserdampf gewonnene Wasser zum Gestromwaschen verwendet.

## Beispiel 2

Entsprechend der Ausführungsform gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung, wie in Fig. 8 dargestellt

Bei der in Fig. 8 dargestellten Ausführungsform gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung weist die schließlich erhaltenen Terephthalsäure die gleiche Reinheit, die gleiche Teilchengrößeverteilung und die gleiche Rückgewinnung (Ausbeute) wie in Beispiel 1 auf.

## Erste Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung

Die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET werden hergestellt durch Zerkleinern von PET-Flaschen oder dgl. Da jeder PET-Gegenstand viele Teile aus unterschiedlichen Materialien aufweist, ist die für die Durchführung der Zersetzungreaktion erforderliche Zeit für jeden Teil verschieden. In diesem Zusammenhang wird nachstehend ein Beispiel beschrieben.

Zuerst werden 150 g pulverisierte Produkte aus PET zu 500 g EG zugegeben und der Reaktor wird auf eine Temperatur von etwa 180°C erhitzt. Dann werden 90 g Natriumcarbonat zugegeben und es wird 25 min lang mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 300 UpM gerührt. Bei diesem Rührarbeitsgang werden einige pulverisierte Produkte aus verbrauchtem PET nicht zersetzt in Abhängigkeit von dem Material, aus dem jeder Teil besteht, wie in der Tabelle 3 angegeben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

5	Probe	Menge der verbliebenen Produkte (g)	Menge der verbliebenen Produkte (%)	
10	Kristalldüsse Teil	weiß gewordener Teil	28	19,0
15	Ziehkörper	transparenter Teil	2	1,3
20	amorpher Teil	nicht-kristallisierter Teil	64	43,0

Zur vollständigen Zersetzung der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET, die aus vielen Teilen stammen, ist daher eine Zeit erforderlich, die lang genug ist, um einen Teil zu zersetzen, bei dem die Zersetzungreaktion unter allen Teilen am langsamsten abläuft. Insbesondere wird in einem bestimmten Teil, in dem die Zersetzungreaktion schnell abläuft, auch nach Beendigung der Zersetzungreaktion dieses Teils die Reaktion fortgesetzt wegen des Teils, dessen Zersetzungreaktion am langsamsten ist, was zu einer niedrigen Ausbeute (Wirkungsgrad) führt.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bei dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung, da die Zersetzungreaktionsstufe aus zwei oder mehr Stufen besteht, das heißt mehrstufig ist, die Zersetzungreaktionen in den Teilen der pulverisierten Produkte jeweils in entsprechenden Stufen durchgeführt wird, sodass die Reaktionen in allen diesen Teilen gleichzeitig beendet sein können, was zu einer hohen Ausbeute (Wirkungsgrad) führt.

Die Fig. 10 zeigt die erste Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung. Bei dieser Ausführungsform wird die Zersetzungreaktion in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird ein Vorerhitzen in einem zylindrischen Rührer 101A vom vertikalen Typ bei einer Temperatur in dem Bereich von 100°C bis zu der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion für die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET im wesentlichen noch nicht begonnen hat, 5 min lang oder länger, vorzugsweise 20 min oder länger, durchgeführt. Dann wird in der zweiten Stufe das Zersetzungreaktions-Erhitzen in einem zylindrischen Rührer 101 B vom vertikalen Typ bei einer Temperatur in dem Bereich von der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion für die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET im wesentlichen bereits begonnen hat, bis zum dem Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt.

Insbesondere bei dieser Ausführungsform ist es, da EG als Lösungsmittel verwendet wird, bevorzugt, dass die Vorerhitzungsstufe bei einer Temperatur von 100 bis 140°C durchgeführt wird und die Zersetzungreaktionsstufe bei einer Temperatur von 130 bis 180°C durchgeführt wird. Je höher der Feuchtigkeitsgehalt in dem Lösungsmittel ist, um so niedriger ist die Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion für die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET beginnt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bei dieser Ausführungsform, da EG als Lösungsmittel anstelle von Wasser verwendet wird, die Zersetzungreaktion bei 130 bis 140°C beginnt. Bei der Zersetzungreaktion wird durch die Verdampfung des Lösungsmittels die erforderliche Menge an Lösungsmittel erhöht und der Siedepunkt von EG beträgt 196°C. Deshalb wird die Zersetzungreaktions-Erhitzeungsstufe bei einer Temperatur von 180°C oder darunter durchgeführt.

Die zylindrischen Rührer 101A, 101B vom vertikalen Typ können den gleichen Aufbau haben wie der zylindrische Rührer 101 vom vertikalen Typ, der in der Zersetzungreaktionsstufe in der oben genannten Ausführungsform verwendet wird. Insbesondere sind die zylindrischen Rührer 101A, 101B vom vertikalen Typ auf ihrem Umfang jeweils mit einem Heizmantel 91A, 91B ausgestattet, durch den jeweils ein Heizmedium 92A, 92B geleitet wird. Dann umfasst dieser Rührer 101A, 101B eine Kühlsschlange 93A, 93B zur Einstellung der Temperatur. Das Rühren wird bei einer geeigneten Temperatur durchgeführt, die jeder Stufe unter Atmosphärendruck entspricht.

Zuerst werden PET, Alkali und EG durch eine Transport-Rohrleitung 9 unter Anwendung einer Durchflusskontrolle mit einem Ventil 9A in den zylindrischen Rührer 101A vom vertikalen Typ eingeführt. Bei dieser Ausführungsform wird das Massenverhältnis von pulverisierten Produkten aus verbrauchtem PET zu EG auf 1 : 0,8 bis 1,2 eingestellt. In dem zylindrischen Rührer 101A vom vertikalen Typ werden das PEL das Alkali und das EG vorher erhitzt und gerührt. Die resultierende Aufschämmung wird durch eine Transport-Rohrleitung 10 unter einer Fließkontrolle mittels eines Ventils 10A in den zylindrischen Rührer 101B vom vertikalen Typ eingeführt. Bei dieser Ausführungsform wird in dem zylindrischen Rührer 101B vom vertikalen Typ gewünschtenfalls EG erneut zugegeben, bis das Massenverhältnis von pulverisierten Produkten aus verbrauchtem PET zu EG 1 : 2,0 bis 2,5 beträgt. Dann wird der Inhalt einer Zersetzungreaktion unterworfen und gerührt, wobei ein Terephthalsäuresalz und EG erhalten werden. Die Zersetzungreaktions-Aufschämmung wird mittels einer Pumpe 41 durch eine Transport-Rohrleitung 11 in eine Fest-Flüssig-Trennstufe eingeführt unter einer Durchflusskontrolle mittels eines Ventils 11A. Danach wird der Arbeitsgang auf die gleiche Weise wie die in Bezug auf die Fig. 1 beschriebene Behandlung fortgesetzt.

#### Zweite Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung

Die Fig. 11 zeigt die zweite Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung. Die Fig. 11 zeigt zwei Stufen, die der Vorerhitzungsstufe und der Zersetzungreaktionsstufe, wie sie jeweils in Fig. 10 dargestellt sind, entsprechen. Bei dieser Ausführungsform wird ein horizontaler Zersetzungreaktor vom Schneckenpressen-Typ anstelle des zylindrischen Rührers 101B vom vertikalen Typ der ersten Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung verwendet. Dieser Zersetzungreaktor ist in der gleichen Weise aufgebaut wie der in Fig. 1 ge-

zeigte Reaktor. Die Aufschämmung, die durch Vorerhitzen von PET, Alkali und EG und Röhren derselben erhalten wird, wird durch eine Transport-Rohrleitung 10 in einen Beschickungseinlass 3 des horizontalen Zersetzungreaktors 1 vom Schneckenpressen-Typ unter Anwendung einer Durchflussregelung mittels eines Ventils 10A eingeführt. Gewünschtenfalls wird das EG in einen Beschickungseinlass 4 eingeführt. Dann werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET in dem Körperabschnitt einer Zersetzungreaktion unterworfen, sodass ein Terephthalsäuresalz und EG kontinuierlich erhalten werden. Die Zersetzungreaktions-Aufschämmung wird aus einem kegelförmigen Abschnitt 1B extrudiert und in eine Fest-Flüssig-Trennstufe überführt. Danach wird dieser Arbeitsgang auf die gleiche Weise wie die in Bezug auf die Fig. 1 beschriebene Behandlung fortgesetzt.

### Dritte Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung

5

10

Die Fig. 12 zeigt die dritte Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung. Bei dieser Ausführungsform werden zum Vorerhitzen drei zylindrische Rührer 101A1, 101A2 und 101A3 vom vertikalen Typ im Parallelbetrieb verwendet anstelle des zylindrischen Rührers 101A vom vertikalen Typ der ersten Ausführungsform gemäß dem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung verwendet. Dieser Zersetzungreaktor hat den gleichen Aufbau wie der in Fig. 1 gezeigte Reaktor. Die für das Vorerhitzen, bei dem die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET kristallisieren, erforderliche Zeit ist im allgemeinen länger als die Zeit, die für die Zersetzungreaktion erforderlich ist, wenn die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET einer Zersetzungreaktion unterworfen werden. Daher kann die Zersetzungreaktion mit dem zylindrischen Rührer 101B vom vertikalen Typ kontinuierlich durchgeführt werden wie die parallele Arbeitsweise bei dieser Ausführungsform, wenn das Vorerhitzen mit einer Vielzahl von zylindrischen Rührern vom vertikalen Typ durchgeführt wird.

15

Zuerst werden PET, Alkali und EG durch eine Transport-Rohrleitung 10 in die zylindrischen Rührer 101A1, 101A2 und 101A3 vom vertikalen Typ unter Anwendung einer Durchfluss-Kontrolle mittels der Ventile 10A1, 10A2 und 10A3 eingeführt. In den zylindrischen Rührern 101A1, 101A2 und 101A3 vom vertikalen Typ werden PET, Alkali und EG vorerhitzt und gerührt. Die resultierende Aufschämmung wird dann durch eine Transport-Rohrleitung 10 in den zylindrischen Rührer 101B vom vertikalen Typ eingeführt unter Anwendung einer Durchfluss-Kontrolle mittels der Ventile 10A1, 10A2 und 10A3. Danach wird dieser Arbeitsgang auf die gleiche Weise wie die in Bezug auf die Fig. 1 beschriebene Behandlung durchgeführt.

20

25

Häufig sind Verunreinigungen wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) in den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat enthalten. Diese Verunreinigungen schwimmen auf dem Lösungsmittel, beispielsweise Ethylenglycol (EG), wegen ihres geringeren spezifischen Gewichts als das Lösungsmittel, wie in Tabelle 4 angegeben. Bei den oben genannten Ausführungsformen werden diese Verunreinigungen jedoch nicht vor dem Erhitzen entfernt.

30

35

Tabelle 4

Substanz	Spezifisches Gewicht	
PP	0,90	
PE	0,91 bis 0,97	
EG	1,1155	
PET	1,56 bis 1,69	

Daher kann vor Durchführung der Erhitzungsstufe eine Stufe vorgesehen sein, in der die Verunreinigungen, die wegen ihres geringeren spezifischen Gewichts als das Lösungsmittel auf dem Lösungsmittel schwimmen, entfernt werden.

45

40

Ein zylindrischer Rührer vom vertikalen Typ, der eine Größe von 150 mm im Durchmesser und eine Höhe von 200 mm hat und mit einem Heizmantel auf seinem äußeren Umfang ausgestattet ist, wird mit 1200 g EG gefüllt. Nachdem die Zutaten auf eine Temperatur von 150°C erhitzt worden sind, werden 600 g pulverisierte Produkte aus verbrauchtem PET, die jeweils die Gestalt eines 6 bis 8 mm-Quadrats haben, und 360 g Natriumcarbonat in den Rührer eingeführt. Dann werden die Zutaten 10 min lang gerührt (Vorerhitzungsstufe).

50

Danach wird die resultierende Aufschämmung in einen zylindrischen Rührer vom vertikalen Typ eingeführt, der den gleichen Aufbau hat wie der zylindrische Rührer vom vertikalen Typ der Vorerhitzungsstufe. Erneut werden 600 g EG zugegeben. Dann werden die Komponenten auf eine Temperatur von 180°C erhitzt und 10 min lang gerührt (Zersetzungreaktion).

55

Festes Terephthalsäuresalz wird von der Zersetzungreaktions-Aufschämmung abgetrennt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst. Schließlich hat die gesamte Menge PET reagiert, d. h. 100% PET können in der Zersetzungreaktion verwendet werden.

60

### Vergleichsbeispiel 1

Ein zylindrischer Rührer vom vertikalen Typ, der eine Größe von 150 mm im Durchmesser und eine Höhe von 200 mm hat und mit einem Heizmantel auf seinem äußeren Umfang ausgestattet ist, wird mit 1800 g EG gefüllt. Nachdem die Zutaten auf eine Temperatur von 180°C erhitzt worden sind, werden 600 g pulverisierte Produkte aus verbrauchtem PET, die jeweils die Gestalt von 6 bis 8 mm-Quadraten haben, und 360 g Natriumcarbonat in den Rührer eingeführt. Dann werden die Zutaten 30 min lang gerührt.

65

Festes Terephthalsäuresalz wird von der Zersetzungsreaktions-Aufschämmung abgetrennt. Der Rest wird in Wasser gelöst. Schließlich sind 22 g PET nicht umgesetzt worden, d. h. 96,3% PET können in der Zersetzungsreaktion verwendet werden.

Durch das Vorsehen einer Vorheizungsstufe kann die Abtrennung von Terephthalsäure erhöht werden, außerdem kann die Reaktion schnell forschreiten.

#### Ausführungsform gemäß dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung

Gemäß dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung werden vor Durchführung der oben genannten Zersetzungsreaktionsstufe (thermischen Crackungsstufe) die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET einem thermischen Abbau unterworfen. Der thermische Abbau kann mit einer thermischen Abbau-Vorrichtung, beispielsweise einem Schneckenextruder 170, wie er in **Fig. 13** dargestellt ist, durchgeführt werden. Der Schneckenextruder 170 umfasst einen äußeren Zylinder 171, in dessen Innenraum ein Vakuum herrscht; und eine Schnecke 172, die in Längsrichtung und koaxial mit dem äußeren Zylinder 171 angeordnet ist. Dann wird ein Trichter 173 auf die Oberseite des äußeren Zylinders 171 aufgesetzt und die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET werden aus dem Trichter 173 eingeführt. Andererseits steht das spitze Ende des äußeren Zylinders 171 mit einer Düse 174 in Verbindung und die thermisch abgebauten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET werden aus der Düse 174 ausgetragen. Außerdem ist ein Heizmantel 175 auf dem äußeren Umfang des Schneckenextruders 170 vorgesehen und dieser Heizmantel 175 wird von einem Heizmedium durchströmt.

Zuerst werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET durch einen Trichter 173 in den Schneckenextruder 170 eingeführt. Dann werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET mit der Schnecke 172, die in dem äußeren Zylinder 171 angeordnet ist, zu dem vorderen Ende des Extruders (in dieser Figur von der linken Seite zur rechten Seite) transportiert. Dann werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET mit dem Mantel 175 erhitzt und kontinuierlich einem thermischen Abbau unterworfen. Dieses Erhitzen wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 290 bis 330°C 5 bis 20 min lang durchgeführt.

Alternativ kann der thermische Abbau durchgeführt werden mit einer Heizwalze 190, die im Prinzip in der **Fig. 14** dargestellt ist. Die Heizwalze 190 umfasst eine PET-Zuführungs-Einrichtung 192 und Heizwalzen 191A, 191 B mit voneinander verschiedenen Achsen. Die Heizwalzen 191A, 191 B werden auf eine geeignete Temperatur, bei dieser Ausführungsform beispielsweise 350°C, erhitzt und in einer solchen Richtung gedreht, dass die einander gegenüberliegenden Oberflächen der Walzen nach unten bewegt werden.

Um die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET auszutragen, werden die pulverisierten Produkte durch einen Spalt, der zwischen den Heizwalzen 191A und 191 B gebildet wird, nach unten transportiert. Während die pulverisierten Produkte nach unten transportiert werden, werden sie erhitzt und kontinuierlich dem thermischen Abbau unterworfen.

Die resultierenden, thermisch abgebauten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET werden mittels einer Zerkleinerungs-Einrichtung 180 zu Stücken mit jeweils einer Größe in der Größenordnung von 3 bis 5 mm zerkleinert. Dann werden diese Stücke in die nächste Zersetzungsreaktionsstufe eingeführt. Danach wird der Arbeitsgang auf die gleiche Weise fortgesetzt wie die Wärmebehandlung, die für die oben genannten Ausführungsformen angegeben ist, mit der folgenden Ausnahme.

Insbesondere wird bei dieser Ausführungsform die Wärme in der nächsten Zersetzungsreaktionsstufe ausgenutzt. Es ist daher bevorzugt, dass die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET ohne Unterbrechung kontinuierlich in die Zersetzungsreaktionsstufe eingeführt werden, um die aus den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem PET gewonnene Wärme wirksam auszunutzen. Als Zersetzungreaktor kann anstelle des in der angegebenen Basis-Ausführungsform verwendeten Reaktors ein Reaktor verwendet werden, der den gleichen Aufbau hat wie der oben genannten Schneckenextruder 170. In diesem Fall werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET, die einem thermischen Abbau unterworfen worden sind, sowie EG und Alkali durch den Trichter 173 in den Schneckenextruder eingeführt. Die resultierende Aufschämmung kann dann durch die Düse 174 aus dem Extruder ausgetragen werden.

#### Beispiel 4

Die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET, die jeweils die Gestalt eines 6 bis 8 mm-Quadrats haben, werden kontinuierlich in einen Schneckenextruder eingeführt, wie er beispielsweise in Verbindung mit dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung dargestellt ist. Dann werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET auf eine Temperatur von 280 bis 300°C erhitzt, sodass die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET einem thermischen Abbau unterworfen werden. Danach werden die thermisch abgebauten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET zu Stücken weiter zerkleinert, die jeweils die Gestalt von 3 bis 5 mm-Quadraten haben (thermische Abbau- und Zerkleinerungsstufe).

Ein zylindrischer Rührer vom vertikalen Typ, der die Größe 150 mm im Durchmesser und 200 mm Höhe aufweist und mit einem Heizmantel auf seinem äußeren Umfang ausgestattet ist, wird mit 1800 g EG gefüllt und auf eine Temperatur von 180°C erhitzt. Danach werden 600 g der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET, die der oben genannten thermischen Abbau- und Zerkleinerungsstufe unterworfen worden sind, und 360 g Natriumcarbonat in den zylindrischen Rührer vom vertikalen Typ eingeführt. Dann werden die Zutaten 15 min lang gerührt (Zersetzungsreaktionsstufe).

Die resultierende Zersetzungsreaktions-Aufschämmung wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen, wobei man ein festes Terephthalsäuresalz erhält. Dann wird das feste Salz in Wasser gelöst. Schließlich hat die gesamte PET-Menge reagiert, d. h. 100% PET können in der Zersetzungsreaktion verwendet werden.

65

#### Vergleichsbeispiel 2

Ein zylindrischer Rührer vom vertikalen Typ, der eine Größe von 150 mm im Durchmesser und eine Höhe von

200 mm aufweist und mit einem Heizmantel auf seinem äußeren Umfang ausgestattet ist, wird mit 1800 g EG gefüllt und auf eine Temperatur von 180°C erhitzt. Danach werden 600 g pulverisierte Produkte aus verbrauchtem PET und 360 g Natriumcarbonat in den zylindrischen Rührer vom vertikalen Typ eingeführt. Dann werden die Zutaten 30 min lang gerührt (Zersetzungreaktionsstufe).

Die resultierende Zersetzungreaktions-Aufschämmung wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen, sodass ein festes Terephthalsäuresalz erhalten wird. Dann wird das feste Salz in Wasser gelöst. Schließlich bleiben 22 g PET nichtumgesetzt zurück, d. h. 96,3% PET können in der Zersetzungreaktion verwendet werden.

Durch Vorsehen der thermischen Abbaustufe vor Durchführung der Zersetzungreaktionsstufe kann die Rückgewinnung der Terephthalsäure erhöht werden, außerdem kann die Reaktion schnell fortschreiten.

#### Erste Ausführungsform gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung

Die Fig. 15 und 16 zeigen die erste Ausführungsform gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung. Bei dieser Ausführungsform wird ab Beginn der Herstellung der Lösung des Terephthalsäuresalzes das Verfahren nur mit einer Zersetzung-Trennungs-Auflösungseinrichtung 120 durchgeführt. Die Zersetzung-Trennungs-Auflösungseinrichtung 120 umfasst eine Vakuumkammer 121 und einen Zersetzungreaktor 122 vom horizontalen Typ, der mit der Boden-Oberfläche der Vakuumkammer 121 in Verbindung steht und eine Achse in horizontaler Richtung aufweist. Die Vakuumkammer 121 ist mit einem Beschickungseinlass 124 ausgestattet, durch den die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET und das Alkali in die Vakuumkammer 121 eingeschüttet werden. Die Vakuumkammer 121 ist auch mit einem Beschickungseinlass 123 ausgestattet, durch den das Lösungsmittel (EG) und Wasser zum Auflösen des festen Terephthalsäuresalzes in die Vakuumkammer 121 eingeschüttet werden. Dann wird die Vakuumkammer 121, die mit einem Absaugeinlass 125 ausgestattet ist, mit einer Evakuierungs-Einrichtung (nicht dargestellt), beispielsweise einer Vakuumpumpe, verbunden. Der Zersetzungreaktor 122 ist außerdem auf einem Umfangsabschnitt 122A seiner äußeren Oberfläche mit einer Heizeinrichtung ausgestattet, bei dieser Ausführungsform ein Heizmantel 126B, durch den ein Heizmedium strömt. Dann ist in dem Zersetzungreaktor 122 eine Rührschaufel 127 vorgesehen, die eine Achse entlang der Achse des Zersetzungreaktors 122 aufweist und die sich bis zur inneren Oberfläche des Umfangsabschnitts 122A erstreckt. Außerdem ist die Vakuumkammer 121 mit einer Heizeinrichtung, in diesem Fall ein Heizmantel 126A, durch den ein Heizmedium strömt, auf der äußeren Oberfläche des Umfangsabschnitts ausgestattet.

In die Zersetzung-Trennungs-Auflösungseinrichtung 120 wird zuerst durch den Beschickungseinlass 123 das EG (Lösungsmittel) in die Vakuumkammer 121 eingeschüttet. Das eingeschüttete EG strömt über die Bodenoberfläche 121A und wird in dem Zersetzungreaktor 122 gesammelt. Dann wird das gesammelte EG auf eine Temperatur von 120 bis 190°C, bei dieser Ausführungsform auf eine Temperatur von 180°C, mittels des Heizmantels 126B erhitzt. Nachdem das EG erhitzt worden ist, werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET und Alkali durch den Beschickungseinlass 124 eingeschüttet. Die Zutaten werden mittels der Rührschaufel 127 gerührt. Auf diese Weise werden die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET einer Zersetzungreaktion unterworfen, sodass Terephthalsäure und EG erhalten werden (Zersetzungreaktionsstufe).

Wie oben angegeben, wird dann, wenn ein Carbonat wie Natriumcarbonat als Alkali zugeführt wird, im Augenblick des Beginns der Zersetzungreaktion Kohlendioxid gebildet. Daher ist ein Inertgas (z. B. Stickstoff) nicht erforderlich.

Auch nach Beendigung der Zersetzungreaktion muss die Heiztemperatur aufrechterhalten werden und auch das Rühren muss aufrechterhalten werden und bei dieser Ausführungsform wird das Rühren mit der Rührschaufel 127 fortgesetzt. In dieser Situation wird eine Evakuierung durch den Absaugeinlass 125 mit der Evakuierungs-Einrichtung (nicht dargestellt) durchgeführt, sodass das Innere der Zersetzung-Trennungs-Auflösungseinrichtung 120 (d. h. das Innere der Vakuumkammer 121 und des Zersetzungreaktors 122) evakuiert wird. Dadurch wird das EG verdampft und dieser Wasserdampf wird durch den Ansaugeinlass 125 aus der Vakuumkammer ausgetragen. In dem Zersetzungreaktor 122 bleibt daher das feste Terephthalsäuresalz zurück (Fest-Flüssig-Trennstufe). In diesem Fall ist es bevorzugt, dass das EG verdampft wird, bis die in dem festen Terephthalsäuresalz enthaltene EG-Menge auf 20 bis 30 Massenprozent derselben herabgesetzt worden ist.

In der Fest-Flüssig-Trennstufe kann das feste Terephthalsäuresalz an der inneren Oberfläche des Umfangs-Abschnitts 122A der Reaktionskammer 122 haften. Bei dieser Ausführungsform erstreckt sich jedoch die Rührschaufel 127 bis zur inneren Oberfläche des Umfangs-Abschnitts 122A des Zersetzungreaktors 122. Insbesondere ist an dem spitzen Ende der Rührschaufel 127 ein Kratzer 127A vorgesehen. Daher tritt dieses Problem nicht auf.

Nach Beendigung der Verdampfung des EG wird Wasser in der 3- bis 5-fachen Menge, bezogen auf die Menge des festen Terephthalsäuresalzes, zur Überführung durch den Beschickungseinlass 123 in die Zersetzung-Trennungs-Auflösungseinrichtung 120 verwendet. In der Auflösungseinrichtung wird das feste Terephthalsäuresalz in Wasser gelöst (Auflösungsstufe). In diesem Fall kann dann, wenn der Innenraum des Zersetzungreaktors 122 auf eine Temperatur von etwa 90°C erhitzt wird, die Auflösung leicht durchgeführt werden.

Die Lösung des Terephthalsäuresalzes, die bei diesem Auflösen entsteht, wird durch ein Ventil 128 aus der Zersetzung-Trennungs-Auflösungseinrichtung 120 ausgetragen und in die nächste Stufe überführt. Danach wird der Arbeitsgang auf die gleiche Weise, wie für die Behandlung unter Bezugnahme auf die Fig. 1 beschrieben, fortgesetzt.

#### Zweite Ausführungsform gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung

Die Fig. 17 zeigt die zweite Ausführungsform gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung. Bei dieser Ausführungsform wird zur Durchführung der Fest-Flüssig-Trennung von Terephthalsäuresalz und EG gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung anstelle der Fest-Flüssig-Trennung und anstelle des Zentrifugen-Separators eine Lösungsmittel-Entfernungsvorrichtung 130 verwendet.

Die Lösungsmittel-Entfernungsvorrichtung 130 weist einen Evakuierungs-Behälter 131, der mit einem Beschickungseinlass 132 ausgestattet ist, durch den eine thermische Crackungs-Aufschämmung, die in der Zersetzungreaktionsstufe

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

gebildet worden ist (Vorrichtung), eingeführt wird, und einen Lösungsmittelaustrags-Auslass 133 auf, durch den das entfernte Lösungsmittel (in dieser Ausführungsform das EG) und eine Monomer-Komponente, d. h. das EG, das aus den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem PET gebildet wird, ausgetragen. Die thermische Crackungs-Aufschämmung lässt man durch den Beschickungseinlass 132 mittels einer Falleinrichtung (nicht dargestellt) in den Verdampfungs-Behälter 130 fallen. In dem Körperabschnitt 131 ist eine zylindrische rotierende Walze 134 vorgesehen, sodass die heruntergefallene Aufschämmung mit der Walze 134 in Kontakt gebracht werden kann. Die zylindrische Walze 134 weist eine Heizoberfläche 134B auf, die durch das Heizmedium 134A in einer Welle der Walze auf eine Temperatur erhitzt wird, die gleich oder höher ist als der Siedepunkt des Lösungsmittels. Bei dieser Ausführungsform wird insbesondere EG als Lösungsmittel verwendet und die Temperatur der Heizoberfläche 134B beträgt 200°C oder höher.

In der Lösungsmittel-Entfernungsvorrichtung 130 lässt man zuerst die thermische Crackungs-Aufschämmung durch den Beschickungseinlass 132 in den Verdampfungs-Behälter 131 mittels einer Falleinrichtung fallen. Die heruntergefallene thermische Crackungs-Aufschämmung wird mit der rotierenden Walze 134 in Kontakt gebracht. Die rotierende Walze 134 rotiert um die Welle und sie weist eine Heizoberfläche 134B auf, deren Temperatur gleich oder höher ist als der Siedepunkt des Lösungsmittels. Deshalb wird das Lösungsmittel verdampft in dem Augenblick, in dem es mit der rotierenden Walze 134 in Kontakt gebracht wird. Die Heizoberfläche kann eben geformt sein, sie kann aber auch walzenförmig sein. Es ist jedoch bevorzugt, dass die Heizoberfläche walzenförmig ist, weil die Temperatur durch Rotieren lassen konstant gehalten werden kann. Der aus dem EG-Behälter stammende Wasserdampf kann abgetrennt und in die Zersetzungreaktionsstufe (-vorrichtung) zurückgeführt werden. Außerdem kann durch Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit der rotierenden Walze 134 und der Temperatur der Heizoberfläche 134B die Menge des verdampften EG gesteuert (kontrolliert) werden.

Durch das Verdampfen des EG wird die thermische Crackungs-Aufschämmung zu einem Feststoff, der hauptsächlich das feste Terephthalsäuresalz enthält, das man in den unteren Abschnitt des Verdampfungs-Behälters 131 fallen lässt. Der so heruntergefallene Feststoff wird durch den Austragsauslass 135 aus dem Verdampfungs-Behälter 131 ausgetragen und in eine Auflösungsstufe überführt. Danach wird dieser Arbeitsgang auf die gleiche Weise wie oben angegeben fortgesetzt.

Was die thermische Crackungs-Aufschämmung angeht, so wird, statt sie in Form des festen Terephthalsäuresalzes in die Auflösungsstufe zu überführen, Wasser in der Körperabschnitt 131 eingeführt, in dem das feste Terephthalsäuresalz in dem Wasser gelöst wird, wobei man eine Lösung des Terephthalsäuresalzes erhält.

30

## Beispiel 5

Ein zylindrischer Rührer vom vertikalen Typ, der eine Größe von 150 mm im Durchmesser und eine Höhe von 200 mm aufweist und mit einem Heizmantel auf seinem äußeren Umfang ausgestattet ist, wird mit 1800 g EG gefüllt und auf eine Temperatur von 180°C erhitzt. Danach werden 600 g der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET, die jeweils die Gestalt eines 6 bis 8 mm-Quadrats haben, und 360 g Natriumcarbonat in den zylindrischen Rührer vom vertikalen Typ eingeführt. Dann werden die Zutaten 30 min lang gerührt.

Danach wird das Innere des zylindrischen Rührers vom vertikalen Typ mittels einer Vakumpumpe auf ein Vakuum von 100 mm Hg evakuiert und die Zutaten werden 30 min lang gerührt, sodass das EG verdampft. Dann wird ein Feststoff erhalten. Die in dem Feststoff enthaltene EG-Menge beträgt 20 Massenprozent.

Anschließend wird Wasser in der 5-fachen Menge, bezogen auf den Feststoff, in den zylindrischen Rührer vom vertikalen Typ eingeführt, sodass eine Lösung des Terephthalsäuresalzes erhalten wird. Diese Lösung des Terephthalsäuresalzes wird filtriert durch ein schräg angeordnetes Sieb zur Entfernung der unlöslichen Verunreinigungen wie nicht umgesetztes PET, PP und PE. Als Ergebnis erhält man 18 g nicht umgesetztes PET. 97% PET haben reagiert.

45

## Erste Ausführungsform gemäß dem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung

Nachstehend wird die erste Ausführungsform gemäß dem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung erläutert. Bei dem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird in der Neutralisations- und Kristallisationsstufe, wie sie oben beschrieben worden ist, die Säure in mehreren Stufen zugegeben. Bei dieser Ausführungsform wird die Säure insbesondere in zwei Stufen zugegeben und der pH-Wert der Lösung in der zweiten Neutralisationsstufe wird auf 2 bis 4 eingestellt. Außerdem wird die Lösung in der zweiten Neutralisationsstufe in einen Klassierer überführt, in dem die Terephthalsäure-Kristalle, die jeweils eine Teilchengröße mit einem vorgegebenen Wert haben oder kleiner sind, klassiert werden. Die auf diese Weise klassierten Terephthalsäure-Kristalle werden in die Lösung der ersten Neutralisationsstufe zurückgeführt, um sie aufzulösen.

Bei der in Fig. 18 dargestellten Ausführungsform werden konkret ein Behälter 142 und eine Neutralisationskammer 143 für die Neutralisation der ersten Stufe verwendet (erste Neutralisationsstufe). Andererseits werden ein Behälter 144 und eine Neutralisationskammer 145 für die Neutralisation der zweiten Stufe verwendet (zweite Neutralisationsstufe). Schließlich wird ein Klassierer 146 zur Klassierung der Terephthalsäure-Kristalle, die jeweils eine Teilchengröße mit einem vorgegebenen Wert haben oder kleiner sind, verwendet.

Zuerst wird die Lösung des Terephthalsäuresalzes, die aus der Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungs-Entfernungsstufe stammt, in eine Verunreinigungs-Entfernungs-Vorrichtung eingeführt, bei dieser Ausführungsform eine mit Aktivkohle gefüllte zylindrische Adsorptionskolonne 104 vom vertikalen Typ. Davor erfolgt die Arbeitsweise auf die gleiche Weise wie oben angegeben. Dann wird diese Lösung vorübergehend gesammelt in einem Vorratsbehälter 140 für die Lösung des Terephthalsäuresalzes. Die gesammelte Lösung des Terephthalsäuresalzes wird mittels einer Pumpe 150 durch eine Transport-Rohrleitung 155 transportiert und auf eine Temperatur von 95°C erhitzt mittels eines Wärmeaustauschers 141, der mit der Transport-Rohrleitung 155 zu dem Behälter 142 ausgestattet ist. Der Behälter 142 ist auf der stromaufwärts gelegenen Seite der Neutralisationskammer 143 angeordnet. In der Kammer 143 ist ein Rührer 142A vorgesehen. Als Behälter kann die in Fig. 4 dargestellte Vorrichtung verwendet werden. Diese alternative

Vorrichtung dient als Neutralisationskammer bei der in **Fig. 1** dargestellten Ausführungsform. In dem Behälter **142** wird Säure, z. B. Schwefelsäure, zu der Lösung des aus dem Vorrats-Behälter **140** stammenden Terephthalsäuresalzes zugegeben und die aus dem Klassierer **146** stammende Lösung der feinen Terephthalsäure-Kristalle (wie nachstehend angegeben) wird zugemischt und die Zutaten werden mit dem Rührer **142A** gerührt. Die resultierende Lösung des Terephthalsäuresalzes wird außerdem in die Neutralisationskammer **143** eingeführt, in der sie mit einem Rührer **143A** gerührt wird (erste Neutralisationsstufe).

5

In der ersten Neutralisationsstufe wird die Säure so zugegeben, dass die Terephthalsäure in der Neutralisationskammer **143** nicht kristallisiert, beispielsweise so, dass der pH-Wert der Lösung in der Neutralisationskammer **143** auf 6 eingestellt werden kann. In dieser Stufe wird das Alkali, das in der thermischen Crackungsstufe zugegeben worden ist, neutralisiert zu dem Alkalialsal.

10

Nach der Neutralisation der Lösung des Terephthalsäuresalzes in der Neutralisationskammer **143** wird diese Lösung aus dem oberen Abschnitt **143B** des Umfangs der Neutralisationskammer **143** ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung **156** zu einem Behälter **144** transportiert, der den gleichen Aufbau hat wie der Behälter **142**.

15

In dem Behälter **144** wird Säure, z. B. Schwefelsäure, zu der Lösung des aus der Neutralisationskammer **143** stammenden Terephthalsäuresalzes zugegeben und die Zutaten werden mit dem Rührer **144A** gerührt. Die resultierende Lösung des Terephthalsäuresalzes wird außerdem in eine Neutralisationskammer **145** überführt, die den gleichen Aufbau hat wie die Neutralisationskammer **143** und in der sie mit einem Rührer **145A** gerührt wird (zweite Neutralisationsstufe).

20

In der zweiten Neutralisationsstufe wird die Säure so zugegeben, dass die Terephthalsäure aus der Lösung in der Neutralisationskammer **145** kristallisiert, beispielsweise so, dass der pH-Wert der Lösung in der Neutralisationskammer **145** auf 2 bis 4 eingestellt werden kann.

25

Die resultierende Lösung, in der die Terephthalsäure-Kristalle enthalten waren, wird aus dem oberen Abschnitt **145B** der Umfangsseite der Neutralisationskammer **145** ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung **157** in einen Klassierer **146** überführt.

30

Aus dem Klassierer **146** wird die überstehende Flüssigkeit, die in einem vorgegebenen Mengenbereich darin verblieben ist, d. h. die Lösung, welche die Terephthalsäure-Kristalle enthält, die jeweils eine Teilchengröße mit dem vorgegebenen Wert haben und kleiner sind (die feinen Terephthalsäure-Kristalle), durch einen oberen Abschnitt **146B** auf der Umfangsseite des Klassierers **146** ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung **159** mittels einer Pumpe **151** in den Behälter **142** zurückgeführt. Auf diese Weise kann die Teilchengröße der Terephthalsäure-Kristalle gleichmäßig erhöht werden (durchschnittliche Teilchengröße).

35

Nachdem die überstehende Flüssigkeit zurückgeführt worden ist, wird die Terephthalsäure-Lösung, die in dem Klassierer **146** enthalten ist, aus seinem Boden ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung **158** in eine Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe überführt. Danach wird der Arbeitsgang auf die gleiche Weise wie bei der Basis-Ausführungsform durchgeführt.

#### Zweite Ausführungsform gemäß dem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung

35

Die **Fig. 19** zeigt die zweite Ausführungsform gemäß dem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung. Diese zweite Ausführungsform hat den gleichen Aufbau wie die erste Ausführungsform mit Ausnahme des Unterschieds in Bezug auf die Behandlung nach der Neutralisation. Bei der zweiten Ausführungsform wird die Lösung, die Terephthalsäure-Kristalle als Folge der Neutralisation in einer Neutralisationskammer **145** enthält, in zwei Teile aufgeteilt: den oberen Schichtteil und den unteren Schichtteil. Die in dem oberen Schichtteil verbleibende Lösung (die Lösung, die feine Terephthalsäure-Kristall enthält) wird aus dem oberen Abschnitt **145B** der Umfangsseite der Neutralisationskammer **145** ausgetragen und durch eine Transport-Rohrleitung **160** in den Behälter **142** zurückgeführt. Andererseits wird die in dem unteren Schichtteil verbliebene Lösung (die Lösung, die Terephthalsäure-Kristalle enthält, die jeweils eine vergleichsweise große Teilchengröße haben) aus dem Boden der Neutralisationskammer **145** ausgetragen. Die auf diese Weise ausgetragene Lösung wird mittels einer Pumpe **152** teilweise durch eine Transport-Rohrleitung **158** zu einer Fest-Flüssig-Trennstufe transportiert. Dann wird der Rest, gewünschtenfalls aufgetrennt in Terephthalsäure-Kristalle und Wasser oder dgl., und die Terephthalsäure-Kristalle werden durch eine Transport-Rohrleitung **161** in den Behälter **142** zurückgeführt, um dort wieder aufgelöst zu werden. Auf diese Weise kann die Reinheit der Terephthalsäure-Kristalle erhöht werden. Außerdem kann die Teilchengröße jedes Kristalls weiter erhöht werden.

40

45

50

#### Beispiel 6

Das Terephthalsäuresalz, das aus der thermischen Crackung der pulverisierten Produkte aus verbrauchtem PET stammt, wird in Wasser aufgelöst, sodass eine Lösung des Terephthalsäuresalzes erhalten werden kann. Dann werden die unlöslichen Verunreinigungen mit einem Filter entfernt und die löslichen Verunreinigungen werden mit Aktivkohle entfernt.

55

Die Lösung, aus der die Verunreinigungen entfernt worden sind, enthält 10 Massenprozent Terephthalsäuresalz, 10 Massenprozent EG und 20 Massenprozent Alkali. Anschließend wird diese Lösung auf eine Temperatur von 95°C erhitzt. Dann wird diese erhitzte Lösung kontinuierlich in den ersten Reaktor (einen Glasbecher, der mit einem Rührer ausgestattet ist) mit einer Größe von 200 mm im Durchmesser und einer Höhe von 300 mm mit einer Durchflussrate von 60 kg/h kontinuierlich eingeführt. In den ersten Reaktor wird die aus dem nachstehend angegebenen Klassierer stammende Terephthalsäure-Lösung mit einer Durchflussrate von 60 kg/h kontinuierlich eingeführt. Außerdem wird 4 N Schwefelsäure kontinuierlich zu dem ersten Reaktor zugegeben, sodass der pH-Wert der Lösung auf 6 eingestellt wird. In dem ersten Reaktor wird die Terephthalsäure nicht kristallisiert (erste Neutralisationsstufe).

60

65

Die Lösung des Terephthalsäuresalzes wird aus der oben genannten ersten Neutralisationsstufe kontinuierlich ausgetragen und in den zweiten Reaktor (einen Glasbecher, der mit einem Rührer ausgestattet ist) mit der Größe von 200 mm im Durchmesser und mit einer Höhe von 300 mm kontinuierlich eingeführt. In den zweiten Reaktor wird 4 N Schwefel-

säure kontinuierlich so zugegeben, dass der pH-Wert der Lösung auf 3 eingestellt wird. Schließlich kristallisiert die Terephthalsäure (zweite Neutralisationsstufe).

Die aus dem zweiten Reaktor erhaltene Terephthalsäure-Lösung wird in den Klassierer überführt, in dem die Lösung klassiert wird. Dann wird die überstehende Flüssigkeit in dem Klassierer in die Lösung in der ersten Neutralisationsstufe 5 zurückgeführt.

Die zurückbleibende Terephthalsäure-Lösung wird durch eine Filtrats-, Wasch- und Trocknungsstufe geführt, sodass eine getrocknete Terephthalsäure erhalten wird. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 30 µm und die Reinheit beträgt 99,9%.

10

## Erläuterung der Zeichnungen

Fig. 1

- 15 **1** Alkali
- 2** Zersetzungreaktionsstufe
- 3** Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe
- 4** heißes Wasser
- 5** Verunreinigungen-Entfernungsstufe
- 6** heißes Wasser
- 20 **7** Neutralisations- und Kristallisationsstufe
- 8** Säure
- 9** Verunreinigungen
- 10** Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe
- 11** Wasser
- 25 **12** Trocknungsstufe
- 13** Kühlen
- 14** Kondensations-, Kristallisations- und Mirabilit-Abtrennungsstufe
- 15** Kühlen
- 16** Wasser
- 30 **17** Wasserdampf
- 18** zurückgewonnene Terephthalsäure
- 19** Alkalosalz

Fig. 2

- 35 **20** Alkali
- 21** Beschickungs-, Zersetzungreaktions- und Extrusionsabschnitt
- 22** Austragsabschnitt

40

## Fig. 3

- 23** Laufrichtung
- 24** Flüssigkeitsaustrag
- 25** abgetrennte Lösung
- 45 **26** Gasaustrag
- 27** Waschwasser
- 28** Verunreinigungs-Austrag

Fig. 4

- 50 **29** Säure (Schwefelsäure)
- 30** Terephthalsäuresalz-Lösung

Fig. 5

- 55 **31** bleibt bei Raumtemperatur
- 32** Teilchengröße
- 33** 85°C, 30-minütiges Rühren
- 34** Teilchengröße, µm

60

## Fig. 6

- 35** Aufschämmung von Terephthalsäure-Kristallen
- 36** Laufrichtung
- 65 **37** Flüssigkeitsaustrag
- 38** Flüssigkeitsaustrag
- 39** Waschwasser
- 40** Kuchen-Austrag

41 Gasaustrag

Fig. 7

42 Zersetzungsreaktionsstufe	5
43 Alkali	
44 Austragsstufe	
45 Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe	
46 heißes Wasser	
47 Verunreinigungen-Entfernungsstufe	10
48 heißes Wasser	
49 Neutralisations- und Kristallisationsstufe	
50 aus der Kondensations-, Kristallisierungs- und Mirabilit-Abtrennungsstufe	
51 zur Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe	

Fig. 8

52 Zersetzungsreaktionsstufe	
53 Fest-Flüssig-Trennungsstufe	
54 Alkali	20
55 Wasser	
56 Auflösungsstufe	
57 Wasser	
58 Verunreinigungen-Entfernungsstufe	
59 heißes Wasser	25
60 Neutralisations- und Kristallisationsstufe	
61 Säure	
62 Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe	
63 Wasser	
64 Trocknungsstufe	30
65 Kühlen	
66 Kondensations-, Kristallisierungs- und Mirabilit-Abtrennungsstufe	
67 zurückgewonnene Terephthalsäure	
68 Kühlen	
69 Wasser	35
69' Wasserdampf	
70 Alkalisch	

Fig. 9

71 Zersetzungsreaktions-Aufschämmung	
72 Laufrichtung	
73 Flüssigkeitsaustrag	
74 Flüssigkeitsaustrag	
75 Gasaustrag	45
76 Waschwasser	
77 Kuchenaustrag	

Fig. 10

78 Vorerhitzungsstufe	
79 Zersetzungserhitzungsstufe	
80 zur Fest-Flüssig-Trennungsstufe	
81 Alkali	55

Fig. 11

82 Vorerhitzungsstufe	
83 Zersetzungserhitzungsstufe	
84 zur Fest-Flüssig-Trennungsstufe	60
85 Alkali	

Fig. 12

86 Vorerhitzungsstufe	65
87 Zersetzungserhitzungsstufe	
88 zur Fest-Flüssig-Trennungsstufe	
89 Alkali	

Fig. 13

91 zur Zersetzungreaktionsstufe

5

Fig. 14

92 rotierend

93 rotierend

94 zur Zersetzungreaktionsstufe

10

Fig. 15

95 Wasser

96 Alkali

15

97 zur Absaugpumpe

98 Rotationsrichtung

99 Terephthalsäuresalz-Lösung

Fig. 16

20

100 Rotationsrichtung

101 Terephthalsäuresalz-Lösung

Fig. 17

25

102 Zersetzung-Aufschämmung

103 Rotationsrichtung

104 festes Terephthalsäuresalz

Fig. 18

30

105 aus der Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe

106 heißes Wasser

107 erste Neutralisationsstufe

35

108 Säure

109 zweite Neutralisationsstufe

110 Säure

111 zur Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe

Fig. 19

40

112 aus der Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungsstufe

113 heißes Wasser

114 erste Neutralisationsstufe

45

115 Säure

116 zweite Neutralisationsstufe

117 Säure

118 Fest-Flüssig-Trennung

50

119 zur Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylen-terephthalat, wobei das Verfahren die folgenden Stufen umfasst:

55

(1) eine Zersetzungreaktionsstufe, in der die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylen-terephthalat kontinuierlich der Zersetzung-Reaktion in Ethylenglycol in Gegenwart von Alkali unterworfen werden, das in einer äquimolaren Menge oder in einer überschüssigen Molmenge, bezogen auf das Polyethylen-terephthalat, vorliegt, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können;

60

(2) eine Fest-Flüssig-Trennungs-, Auflösungs- und Verunreinigungen-Entfernungs-Stufe, in der das genannte Ethylenglycol von der Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol abgetrennt wird und das feste Terephthalsäuresalz in Wasser gelöst wird und unlösliche Verunreinigungen entfernt werden;

(3) eine Neutralisations- und Kristallisierungs-Stufe, in der die Lösung des genannten Terephthalsäuresalzes mit Säure neutralisiert wird, sodass Terephthalsäure kristallisiert werden kann;

65

(4) eine Fest-Flüssig-Trennungs- und Wasch-Stufe, in der die resultierende Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen wird, sodass die Terephthalsäure-Kristalle erhalten und gewaschen werden können; und

(5) eine Trocknungs- und Pulverisierungsstufe, in der die gewaschenen Terephthalsäure-Kristalle getrocknet

und pulverisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Alkali, das hauptsächlich Natriumcarbonat umfasst, als das genannte Alkali und Schwefelsäure als die genannte Säure verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, das außerdem umfasst:

eine Kondensations-, Kristallisierungs- und Mirabilit-Entfernungsstufe, in der das Wasser, das in der Flüssigkeit enthalten ist, die in der Trennstufe (4) erhalten wird, verdampft wird, sodass ein Alkalisulfat kristallisiert und abgetrennt werden kann.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin in der Stufe (2) durch Verwendung einer Vakuum-Filtrier-Auflösungseinrichtung vom Quervorschubband-Typ die Abtrennung von Ethylenglycol, die Auflösung des festen Terephthalsäuresalzes und die Entfernung unlöslichen Verunreinigungen kontinuierlich durchgeführt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, das außerdem die folgenden Stufen umfasst:

(6) eine Rückführungsstufe, in der das genannte Ethylenglycol, das durch Fest-Flüssig-Trennung in der genannten Stufe (2) erhalten wird, in die genannte Stufe (1) zurückgeführt wird; und

(7) eine Verdampfungs-, Kristallisierungs-, Abtrennungs- und Rückführungsstufe, in der das Wasser, das in der Flüssigkeit enthalten ist, die bei der Fest-Flüssig-Trennung der genannten Stufe (4) erhalten wird und die das Salz, Wasser und Ethylenglycol enthält, verdampft wird, sodass das genannte Salz kristallisiert und abgetrennt werden kann und dann das verbleibende Ethylenglycol in die genannte Stufe (1) zurückgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, das außerdem die folgende Stufe zwischen den genannten Stufen (2) und (3) umfasst:

(8) eine Stufe zur Entfernung von löslichen Verunreinigungen, in der die löslichen Verunreinigungen, die in der Lösung in der genannten Stufe (2) enthalten sind, mit einem mit einem Adsorptionsmittel gefüllten Adsorber kontinuierlich entfernt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, worin als Wasser, das für die Auflösung in der genannten Stufe (2) verwendet wird, das Waschwasser des in der genannten Stufe (8) verwendeten Adsorbers und/oder das durch Abkühlen des Wasserdampfes in der genannten Stufe (7) erhaltene Kondensat verwendet wird (werden).

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin zwischen den genannten Stufen (1) und (2) die genannte Zersetzungreaktions-Aufschämmung durch eine Auslass-Öffnung geführt wird, sodass das genannte Ethylenglycol teilweise daran gehindert wird, in die genannte Stufe (2) überführt zu werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die genannte Auslass-Einrichtung einen kegelförmigen Zylinder und eine Förderschnecke, die in dem Zylinder angeordnet ist, umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 1, worin in der genannten Stufe (1) ein Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ verwendet wird, der umfasst einen Zylinder, der einen Körperabschnitt und einen mit dem vorderen Endabschnitt des genannten Körperabschnitts verbundenen kegelförmigen (konischen) Abschnitt aufweist; und eine Förderschnecke, die in dem Zylinder angeordnet ist und die einen kegelförmigen (konischen) Abschnitt aufweist, der dem kegelförmigen (konischen) Abschnitt des Zylinders entspricht, und dass die genannten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, Ethylenglycol und Alkali in den genannten Zersetzungreaktor eingeführt werden, in dem sie, hauptsächlich in dem genannten Körperabschnitt, der Zersetzungreaktion unterworfen werden, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können, und dass die resultierende Zersetzungreaktions-Aufschämmung aus dem genannten kegelförmigen (konischen) Abschnitt des genannten Zylinders extrudiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, worin zur Durchführung der Neutralisation in der Stufe (3) die Lösung des Terephthalsäuresalzes in eine Neutralisationskammer eingeführt wird, in der die Lösung mit Säure besprüht wird und der Säurebesprühungspunkt mit dem Ablauf der Zcit peripher verschoben wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 11, worin zur Durchführung der Neutralisation der Stufe (3) Ultraschallschwingungen an eine Neutralisationskammer angelegt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, worin zur Durchführung des Trocknens in der Stufe (5) ein indirektes Erhitzen durchgeführt wird, indem man ein Heizmedium durch einen Mantel und/oder eine Rührschaufel-Einrichtung unter verminderem Druck im Innern eines Behälters für das genannte Trocknen strömen lässt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, worin zur Durchführung der Stufe (4) die Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle der genannten Fest-Flüssig-Trennung unterworfen wird, sodass die genannten Terephthalsäure-Kristalle erhalten werden, und beim Waschen der genannten Terephthalsäure-Kristalle die genannte Aufschämmung der Terephthalsäure-Kristalle einem laufenden Filtertuch zugeführt wird; das genannte Filtertuch in eine Vielzahl von Filter- und Waschzonen entlang der Laufrichtung des genannten Filtertuches unterteilt wird; in eine Filter- und Waschzone Waschwasser eingesprüht wird und die genannte Aufschämmung durch Vakuumabsaugen filtriert wird, sodass unter dieser Filter- und Waschzone ein Filtrat erhalten wird; und das genannte Filtrat als Waschwasser in einer anderen Filter- und Waschzone verwendet wird, die auf der stromaufwärts gelegenen Seite der genannten einen Filter- und Waschzone angeordnet ist, sodass ein Waschen vom Gegenstrom-Typ durchgeführt wird.

15. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das Verfahren die folgenden Stufen umfasst:

(1) eine Zersetzungreaktionsstufe, in der die pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in Ethylenglycol kontinuierlich einer Zersetzung-Reaktion in Gegenwart von Alkali unterworfen werden, das in äquimolarer Menge oder in einem molaren Überschuss, bezogen auf das Polyethylenterephthalat, vorliegt, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können;

(2) eine Fest-Flüssig-Trennstufe, in der das genannte Ethylenglycol von der Zersetzungreaktions-Aufschämmung des genannten Terephthalsäuresalzes und von Ethylenglycol abgetrennt wird;

(3) eine Auflösungsstufe, in der das genannte Terephthalsäuresalz, das durch Abtrennung des genannten Ethylenglycols von der genannten Aufschämmung erhalten worden ist, in Wasser gelöst wird;

(4) eine Neutralisations- und Kristallisierungsstufe, in der die resultierende Lösung des Terephthalsäuresalzes

mit Säure neutralisiert wird, sodass die Terephthalsäure kristallisiert werden kann;

(5) eine Fest-Flüssig-Trennungs- und Waschstufe, in der die genannten Terephthalsäure-Kristalle von der genannten Aufschlämmung der Terephthalsäure-Kristalle abgetrennt werden und die genannten Terephthalsäure-Kristalle gewaschen werden; und

5 (6) eine Trocknungs- und Pulverisierungsstufe, in der die genannten gewaschenen Terephthalsäure-Kristalle getrocknet und pulverisiert werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, worin in der genannten Stufe (1) die genannte Zersetzungreaktion in einem Rührbehälter vom vertikalen Typ durchgeführt wird; die genannte Zersetzungreaktions-Aufschlämmung aus Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol dann, wenn das Verfahren von der genannten Stufe (1) zu der genannten Stufe 10 (2) fortschreitet, durch eine Austrags-Einrichtung vom vertikalen Typ geführt wird, die einen kegelförmigen Zylinder und eine in dem genannten Zylinder angeordnete Förderschnecke umfasst, sodass das genannte Ethylenglycol teilweise daran gehindert werden kann, in die genannte Stufe (2) überführt zu werden; und das genannte Ethylenglycol aus der Seite des genannten Zylinders mit dem größeren Durchmesser in den genannten Rührbehälter zurückgeführt wird.

15 17. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das Verfahren umfasst eine Zersetzungreaktionsstufe, in der die genannten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in einem Lösungsmittel einer Zersetzungreaktion unterworfen werden in Gegenwart von Alkali, das in äquimolarer Menge oder in einem molaren Überschuss, bezogen auf das Polyethylenterephthalat, vorliegt, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem resultierenden Terephthalsäuresalz, und die genannte Zersetzungreaktionsstufe aus zwei oder mehr als zwei Stufen, d. h. aus mehreren Stufen, aufgebaut ist.

20 18. Verfahren nach Anspruch 17, worin die genannte Zersetzungreaktionsstufe umfasst:

eine Vorerhitzungsstufe, in der die genannten pulverisierten Produkte 5 min lang oder länger auf eine Temperatur in dem Bereich von 100°C bis zu der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion der genannten pulverisierten Produkte im wesentlichen noch nicht begonnen hat, vorerhitzt werden; und

25 eine Zersetzungreaktions-Erhitzungsstufe, in der die genannten pulverisierten Produkte der Zersetzungreaktion unterworfen werden bei einer Temperatur in dem Bereich von der Temperatur, bei der die Zersetzungreaktion der genannten pulverisierten Produkte im wesentlichen beginnt, bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels.

30 19. Verfahren nach Anspruch 18, worin als das genannte Lösungsmittel Ethylenglycol verwendet werden kann und das genannte Vorerhitzen bei einer Temperatur von 100 bis 140°C durchgeführt wird, während die genannte Zersetzungreaktion bei einer Temperatur von 130 bis 180°C durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, worin vor der genannten Vorerhitzungsstufe die Verunreinigungen, die jeweils ein niedrigeres spezifisches Gewicht als das genannte Lösungsmittel haben, entfernt werden.

35 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, worin als Zersetzungreaktor, der für eine Endstufe der genannten Zersetzungreaktionsstufe verwendet wird, ein Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ verwendet wird, der umfasst einen Zylinder, der einen Körperabschnitt und einen mit einem vorderen Endabschnitt des genannten Körperabschnittes verbundenen kegelförmigen Abschnitt aufweist, und eine Förderschnecke, die in dem genannten Zylinder angeordnet ist und die einen kegelförmigen Abschnitt aufweist, der dem genannten kegelförmigen Abschnitt des Zylinders entspricht; und die genannten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, das Lösungsmittel und das Alkali in den genannten Zersetzungreaktor vom horizontalen Typ eingeführt werden, in dem sie, hauptsächlich in dem genannten Körperabschnitt, einer Zersetzungreaktion unterworfen werden, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können, und die resultierende Zersetzungreaktions-Aufschlämmung aus dem genannten kegelförmigen Abschnitt extrudiert wird.

40 22. Verfahren nach Anspruch 18, worin als das genannte Alkali Natriumcarbonat verwendet wird und das Massenverhältnis zwischen den genannten pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat und dem genannten Ethylenglycol auf 1 : 0,8 bis 1,2 beim Vorerhitzen und auf 1 : 2,0 bis 2,5 bei dem Zersetzung-Erhitzen festgelegt wird.

45 23. Verfahren zur Abtrennung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das Verfahren umfasst:

50 ein Zersetzungreaktions-Erhitzen, das mit den genannten pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Alkali durchgeführt wird, das in äquimolarer Menge oder in molarem Überschuss, bezogen auf das Polyethylenterephthalat, vorliegt, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können, zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem resultierenden Terephthalsäuresalz; und

55 vor Durchführung der genannten Zersetzungreaktion die genannten pulverisierten Produkte einem thermischen Abbau unterworfen werden.

24. Verfahren nach Anspruch 23, worin der genannte thermische Abbau bei einer Temperatur von 290 bis 330°C 5 min lang oder länger durchgeführt wird.

60 25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, worin der genannte thermische Abbau mit einem Schneckenextruder durchgeführt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, worin die durch die genannten pulverisierten Produkte, die dem genannten thermischen Abbau unterworfen worden sind, gebildete Wärme zum Zersetzungreaktions-Erhitzen im Kreislauf zurückgeführt wird.

65 27. Verfahren zur Abtrennung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das Verfahren umfasst:

einen thermischen Crackungsprozess, in dem die genannten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat einer thermischen Crackung unterworfen werden in Gegenwart eines Lösungsmittels und von Alkali, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können; und

einen Entfernungsprozess, in dem das genannte Lösungsmittel aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung entfernt wird zur Rückgewinnung der Terephthalsäure aus dem resultierenden Terephthalsäuresalz durch Verdampfen des genannten Lösungsmittels unter Atmosphärendruck oder unter verminderterem Druck aus der genannten thermischen Crackungs-Aufschämmung.

28. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das Verfahren umfasst: 5

einen thermischen Crackungsprozess, in dem die genannten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat einer thermischen Crackung unterworfen werden in Gegenwart eines Lösungsmittels und von Alkali, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können; und

einen Entfernungsprozess, in dem das Lösungsmittel aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung entfernt wird zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus dem resultierenden Terephthalsäuresalz durch Auflösung des genannten festen Terephthalsäuresalzes in Wasser, durch Verdampfen des genannten Lösungsmittels unter Atmosphärendruck oder unter verminderterem Druck aus der genannten thermischen Crackungs-Aufschämmung, bis die Menge des in dem festen Terephthalsäuresalz enthaltenen Lösungsmittels auf 20 bis 30 Massen-% verringert worden ist. 10

29. System zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das System umfasst: 15

eine Zersetzungsreaktionskammer vom horizontalen Typ; eine Rühreinrichtung zum Rühren von Lösungsmittel, Alkali und der genannten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, die in die genannte Zersetzungsreaktionskammer eingeführt werden; eine Heizeinrichtung zum Erhitzen derselben; eine Vakuumkammer, die mit dem oberen Abschnitt der genannten Zersetzungsreaktionskammer in Verbindung steht; und eine Evakuierungs-Einrichtung, die mit der genannten Vakuumkammer in Verbindung steht, und wobei das genannte Lösungsmittel, das in der genannten Zersetzungsreaktionskammer enthalten ist, durch die genannte Vakuumkammer entfernt wird und das feste Terephthalsäuresalz, das aus der genannten Zersetzungsreaktionskammer erhalten wird, zur Rückgewinnung der genannten Terephthalsäure verwendet wird. 20

30. System zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat nach Anspruch 29, worin als das genannte Alkali ein Carbonat verwendet wird und die genannte Zersetzungsreaktionskammer so aufgebaut ist, dass sie durch das gebildete Kohlendioxid innen abgedichtet ist. 25

31. System zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das genannte System umfasst: 30

einen Zersetzungsreaktor, in dem die genannten pulverisierten Produkte aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat einer thermischen Crackung unterworfen werden in Gegenwart eines Lösungsmittels und von Alkali, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können; und

einen Verdampfer, der eine Heizoberfläche aufweist, die bei einer Temperatur gehalten wird, die gleich oder höher ist als der Siedepunkt des oben genannten Lösungsmittels, und eine Falleinrichtung aufweist, durch welche die genannte thermische Crackungs-Aufschämmung nach unten fällt auf die genannte Heizoberfläche; und das genannte Lösungsmittel in dem genannten Verdampfer verdampft und rückgewonnen wird zur Rückführung in den genannten Zersetzungsreaktor. 35

32. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das Verfahren umfasst:

die Durchführung einer thermischen Crackung mit den genannten pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in Gegenwart von Alkali, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können;

die Entfernung des genannten Ethylenglycols aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung, sodass ein festes Terephthalsäuresalz erhalten werden kann;

die Auflösung des genannten festen Terephthalsäuresalzes in Wasser, sodass eine Lösung des Terephthalsäuresalzes erhalten werden kann; 45

die Neutralisation der genannten Lösung des Terephthalsäuresalzes durch Zugabe einer Säure, sodass die Terephthalsäure kristallisiert werden kann; und

die Rückgewinnung der genannten Terephthalsäure und wobei die genannte Säure in mehreren Stufen zugegeben wird, wobei die Menge der zugegebenen Säure so festgelegt wird, dass der pH-Wert der Lösung in der Schlussstufe auf 2 bis 4 eingestellt wird, und die aus der genannten Schlussstufe erhaltenen Terephthalsäure-Kristalle in die genannte vorhergehende Stufe zurückgeführt werden, um sie aufzulösen. 50

33. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat nach Anspruch 32, worin die zugegebene Säuremenge so festgelegt wird, dass die Terephthalsäure in einer vorhergehenden Stufe nicht kristallisiert. 55

34. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat, wobei das Verfahren umfasst:

die Durchführung einer thermischen Crackung mit den pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat in Gegenwart eines Alkali, sodass ein Terephthalsäuresalz und Ethylenglycol erhalten werden können;

die Entfernung des genannten Ethylenglycols aus der thermischen Crackungs-Aufschämmung, sodass ein festes Terephthalsäuresalz erhalten werden kann;

die Auflösung des genannten festen Terephthalsäuresalzes in Wasser, sodass eine Lösung des Terephthalsäuresalzes erhalten werden kann;

die Neutralisation der genannten Lösung des Terephthalsäuresalzes durch Zugabe einer Säure, sodass Terephthalsäure kristallisiert werden kann; und

die Rückgewinnung der genannten Terephthalsäure und wobei die genannte Säure in mehreren Stufen zugegeben wird, wobei die zugegebene Säuremenge so festgelegt

wird, dass der pH-Wert der Lösung in der Schlussstufe auf 2 bis 4 eingestellt wird und die genannte Lösung in der genannten Schlussstufe in einen Klassierer eingeführt wird zum Klassieren der genannten Lösung und die klassierten feinen Terephthalsäure-Kristalle zusammen mit der Mutterlauge in die vorhergehende Stufe zurückgeführt werden.

5 35. Verfahren zur Rückgewinnung von Terephthalsäure aus pulverisierten Produkten aus verbrauchtem Polyethylenterephthalat nach einem der Ansprüche 32 bis 34, worin die Lösung, welche die genannten Terephthalsäure-Kristalle enthält, einer Fest-Flüssig-Trennung unterworfen wird, sodass die resultierenden Terephthalsäure-Kristalle in die genannte vorhergehende Stufe zurückgeführt werden, in der sie wieder aufgelöst werden.

10

Hierzu 19 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**

Fig. 1

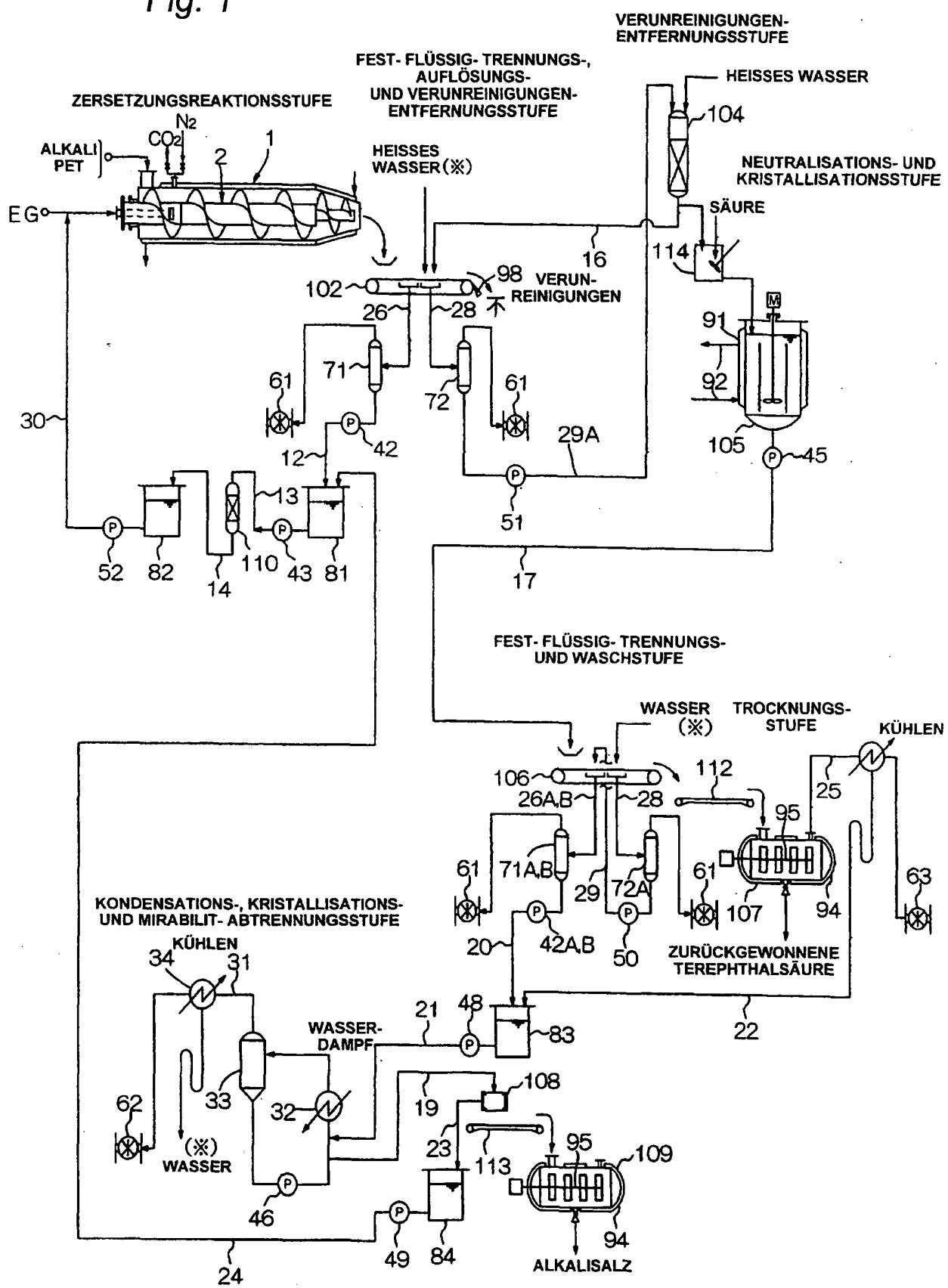


Fig. 2

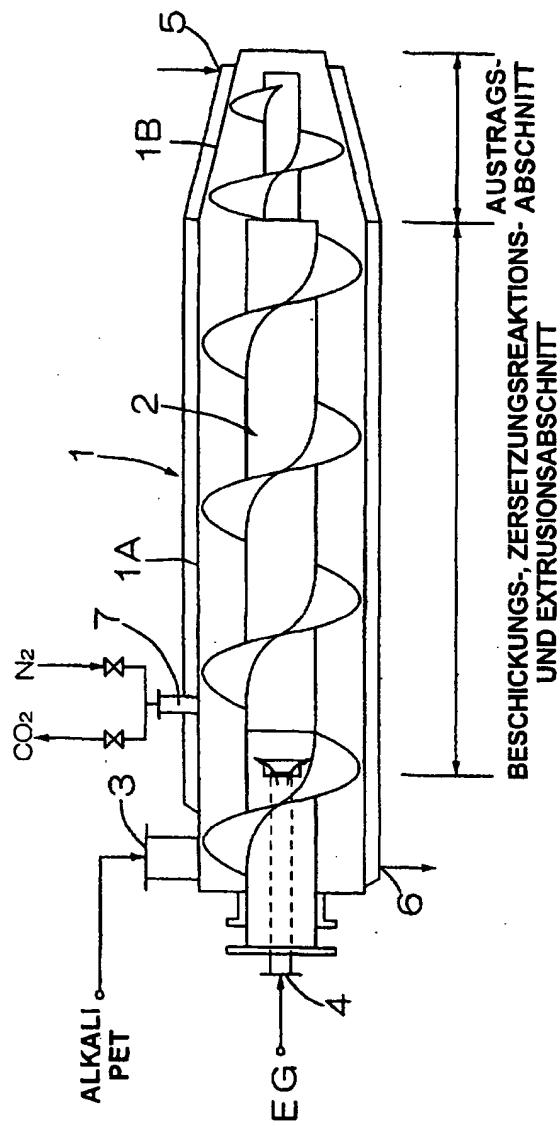


Fig. 3

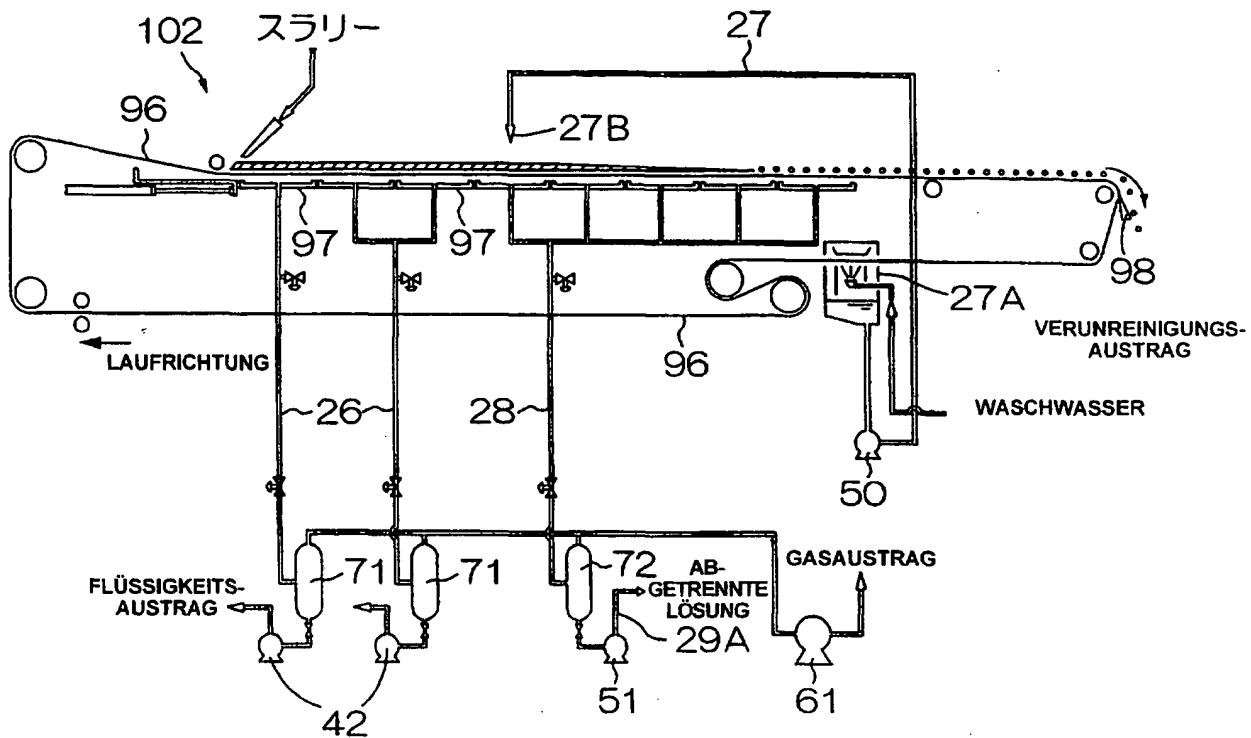


Fig. 4

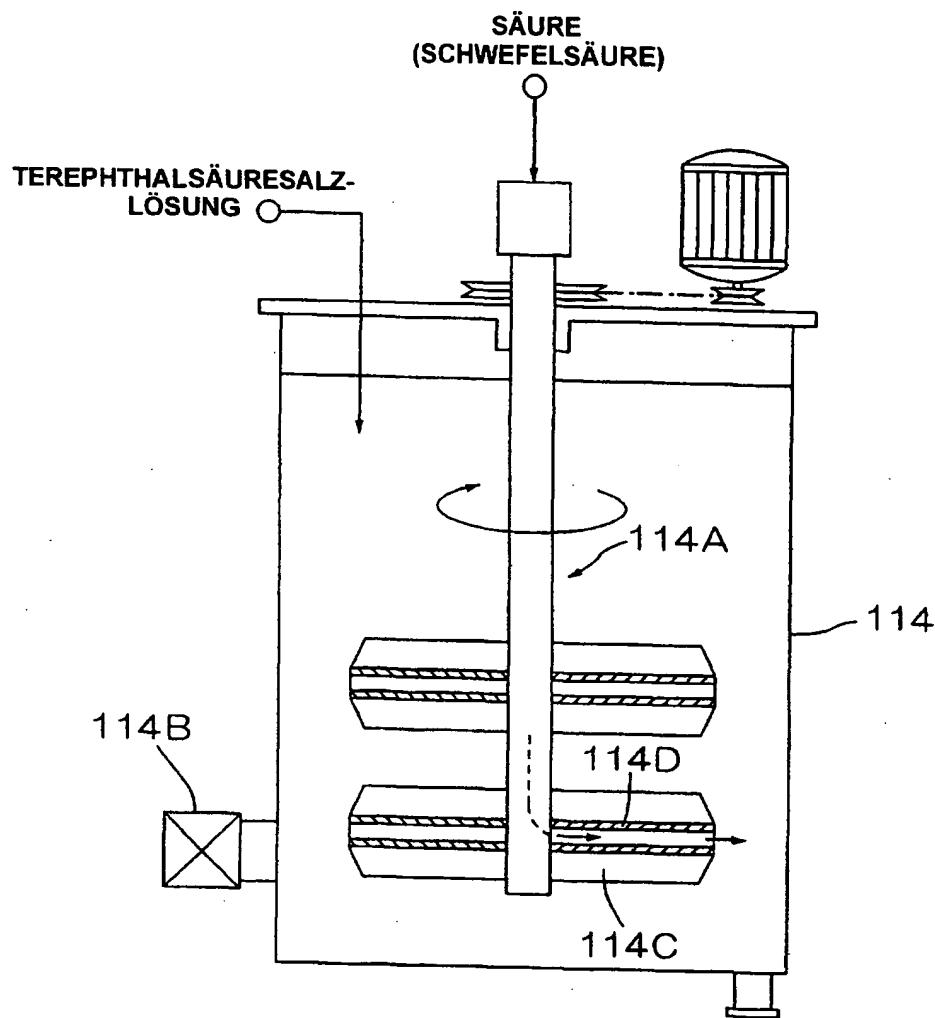


Fig. 5

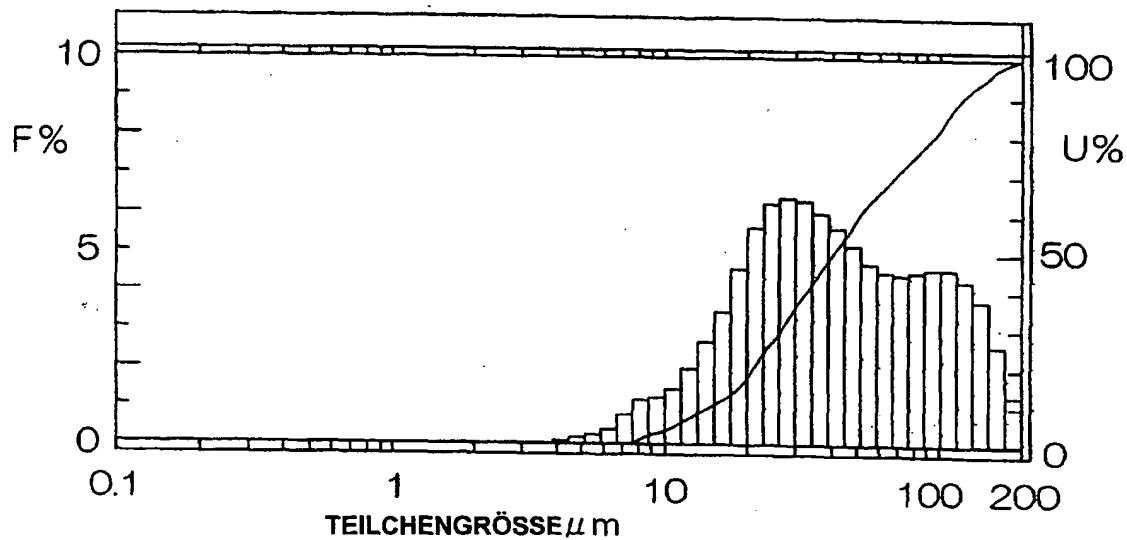
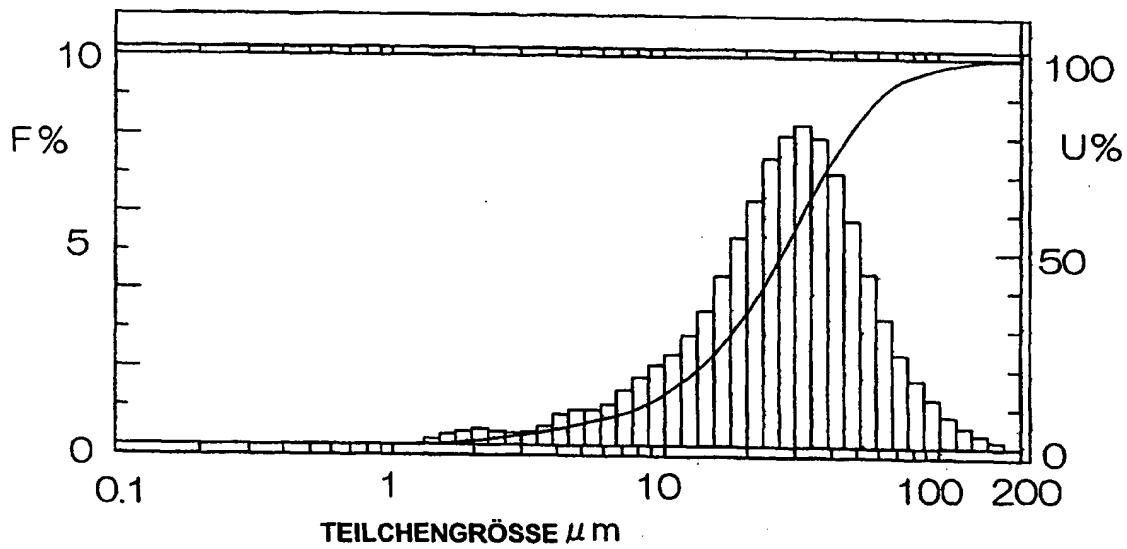
(A)  
BLEIBT BEI RAUMTEMPERATUR(B)  
85°C, 30- MINÜTIGES RÜHREN

Fig. 6

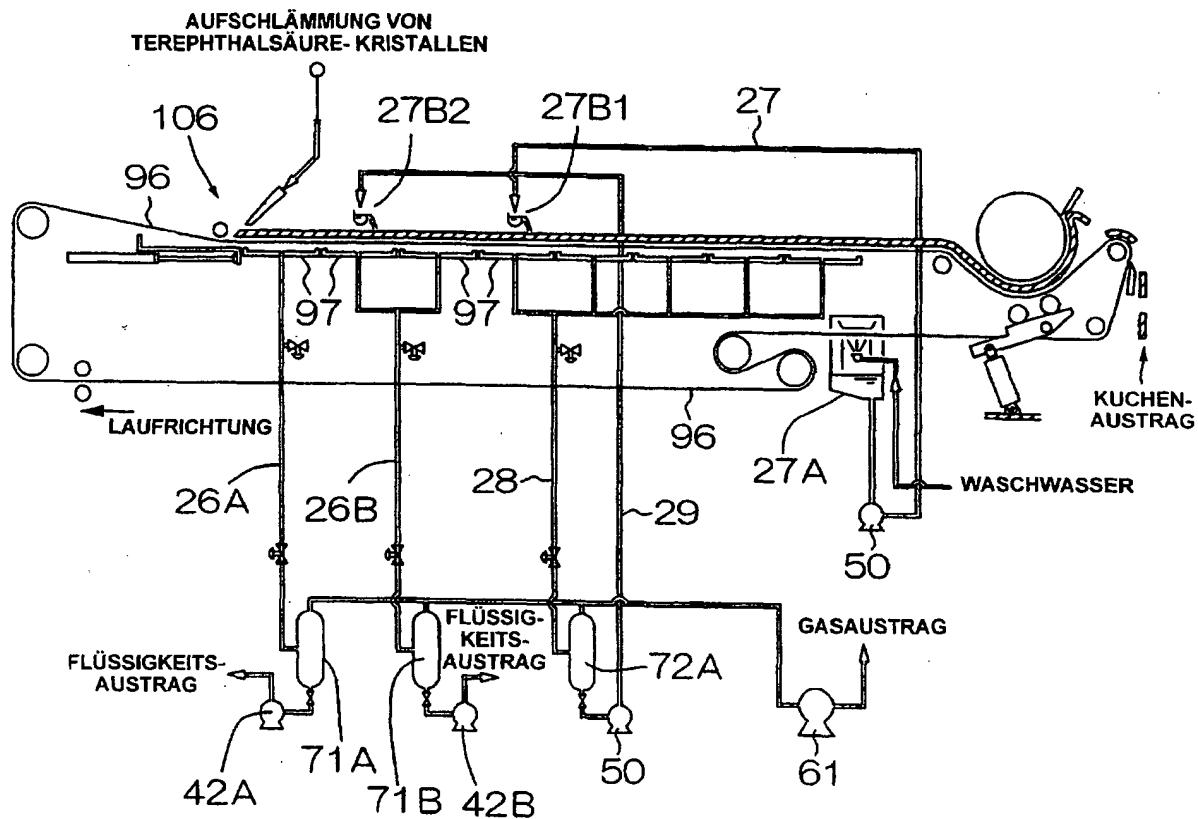


Fig. 7

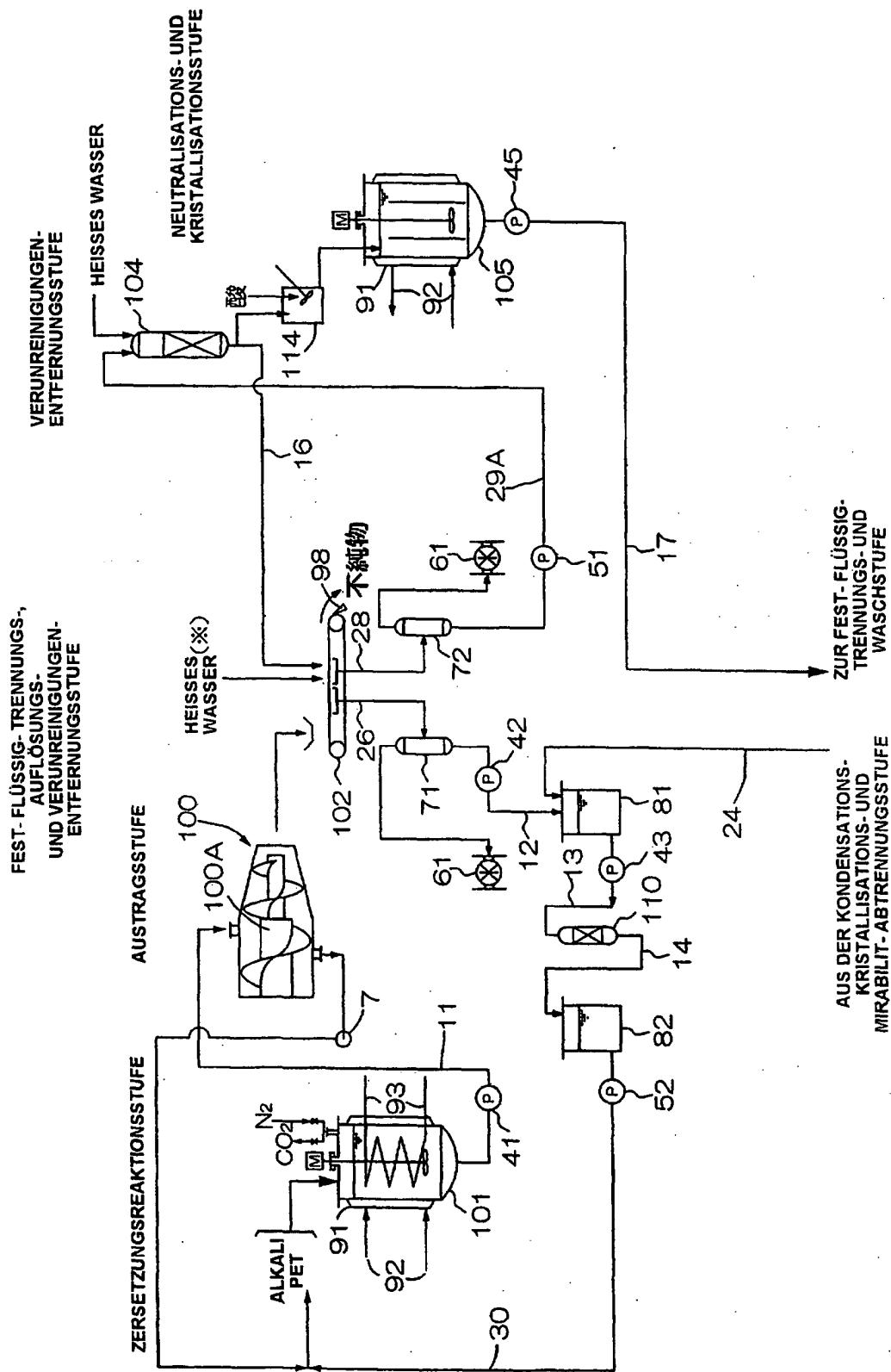


Fig. 8

## VERUNREINIGUNGEN- ENTFERNUNGSSTUFE

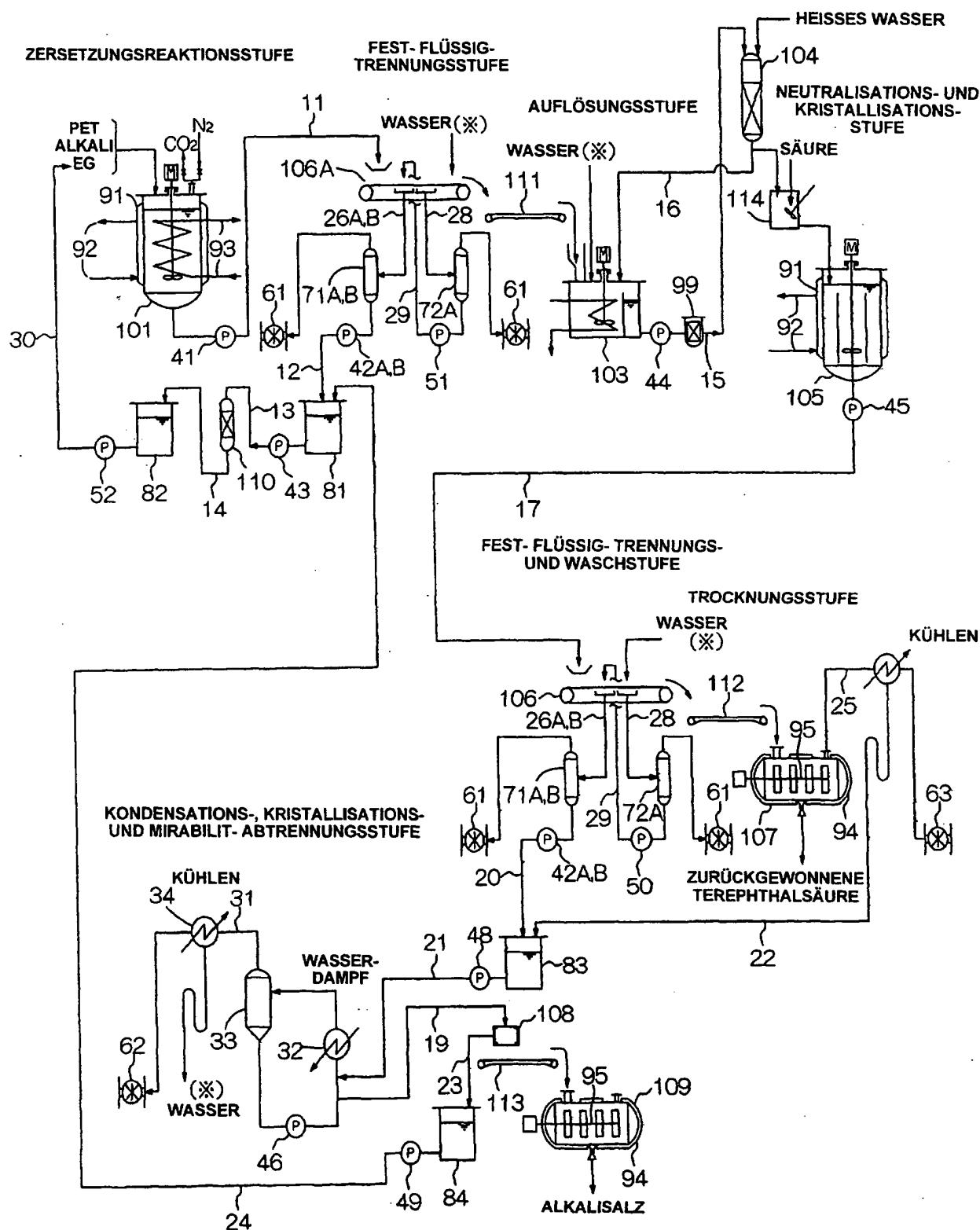


Fig. 9

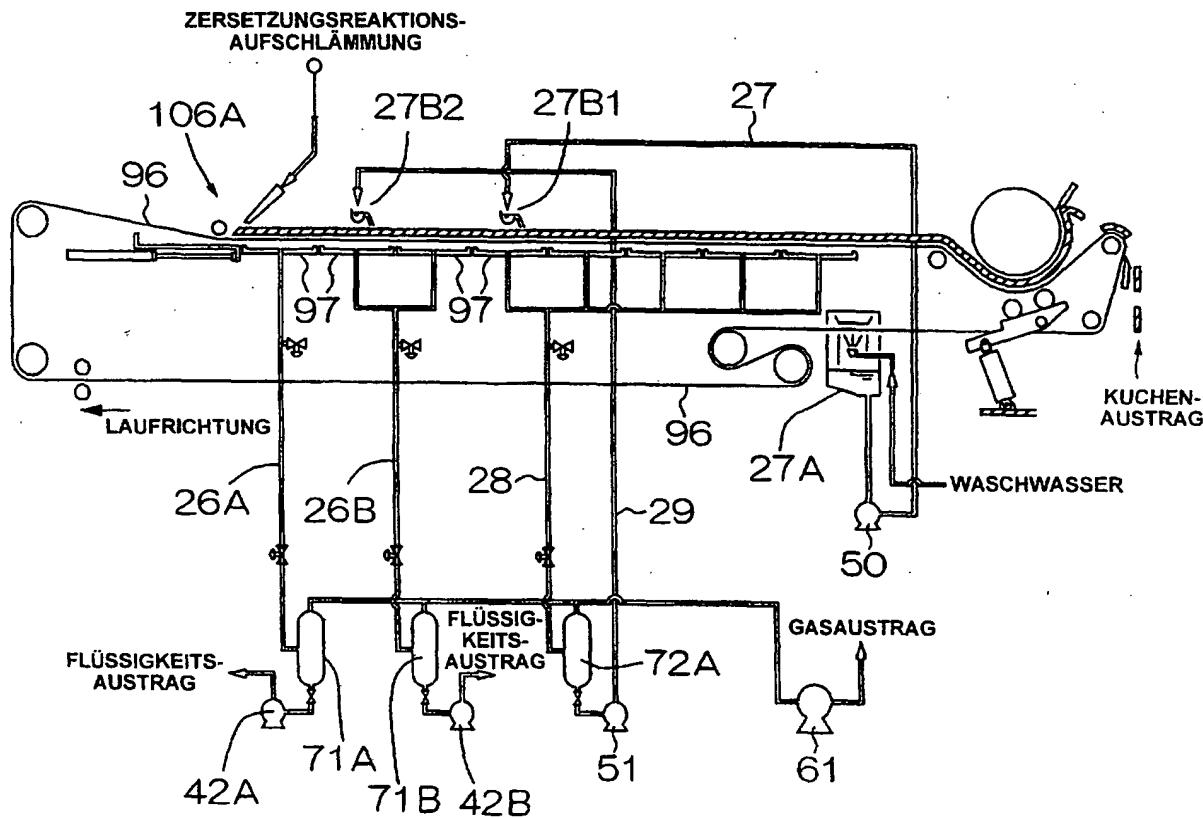


Fig. 10

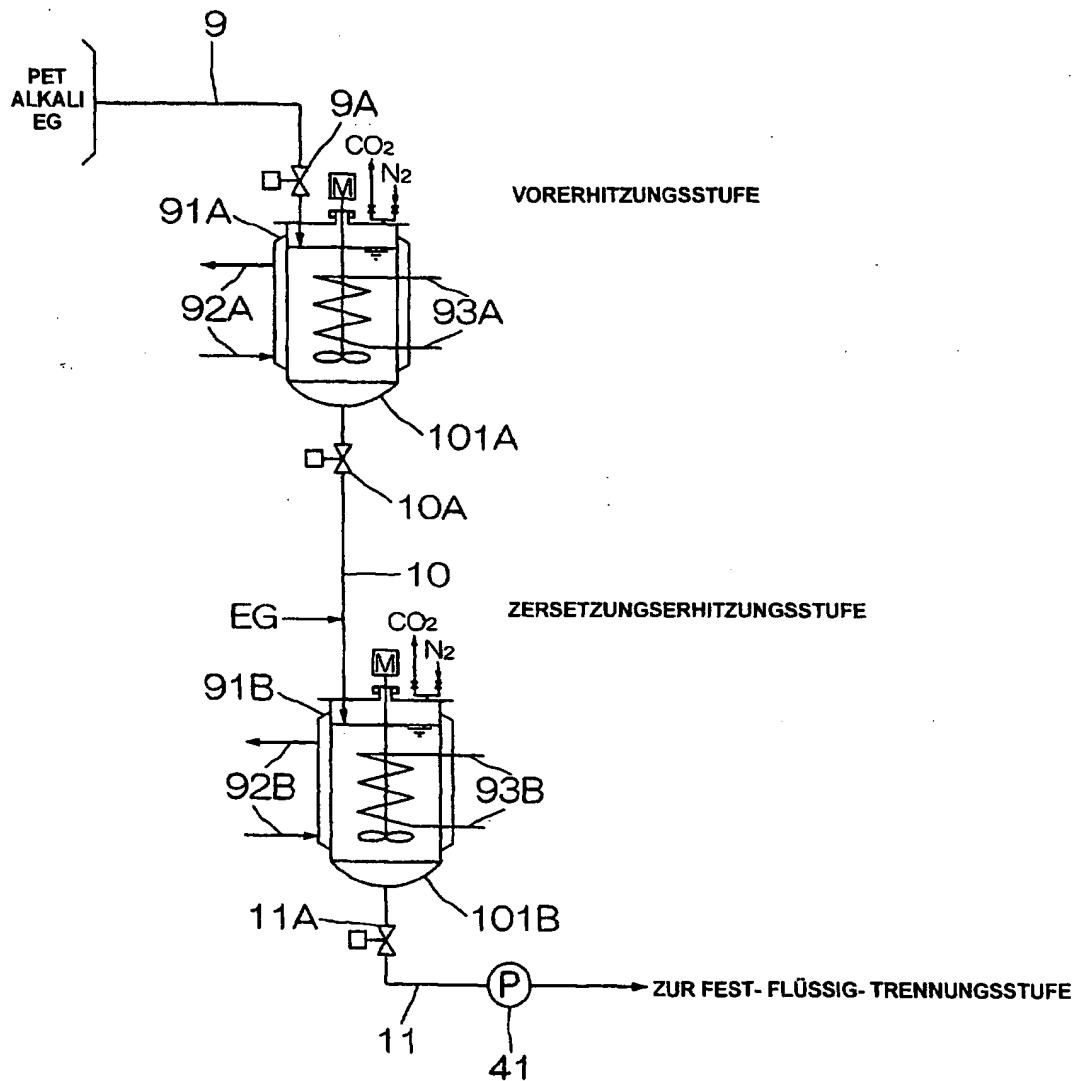


Fig. 11

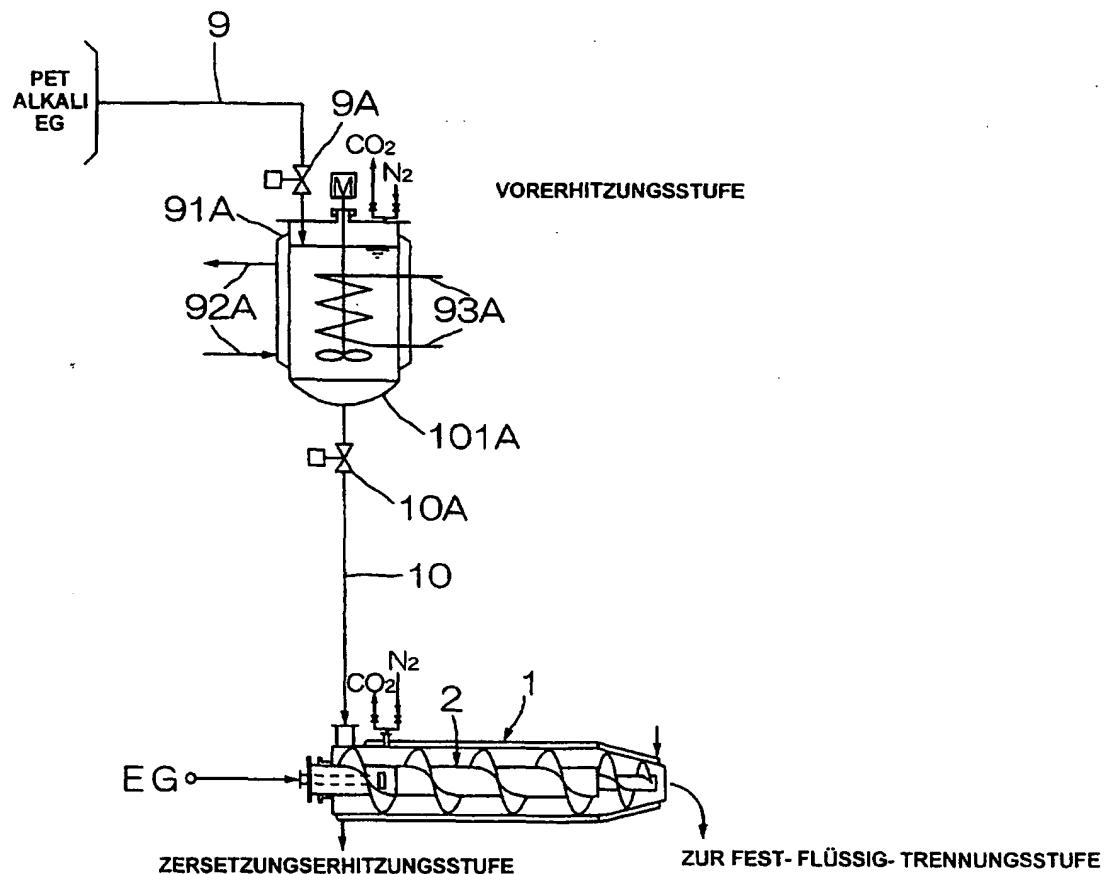


Fig. 12

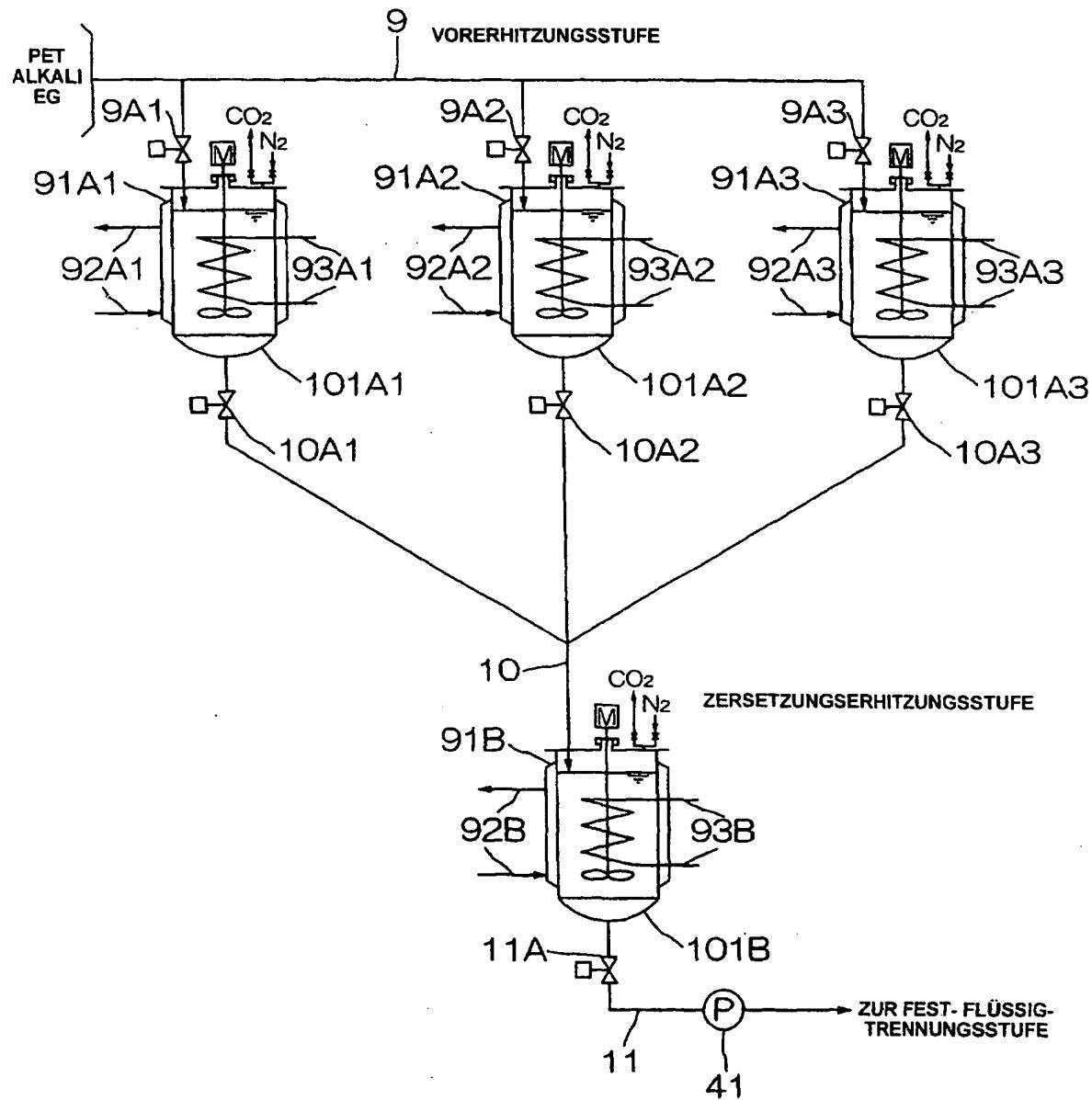


Fig. 13

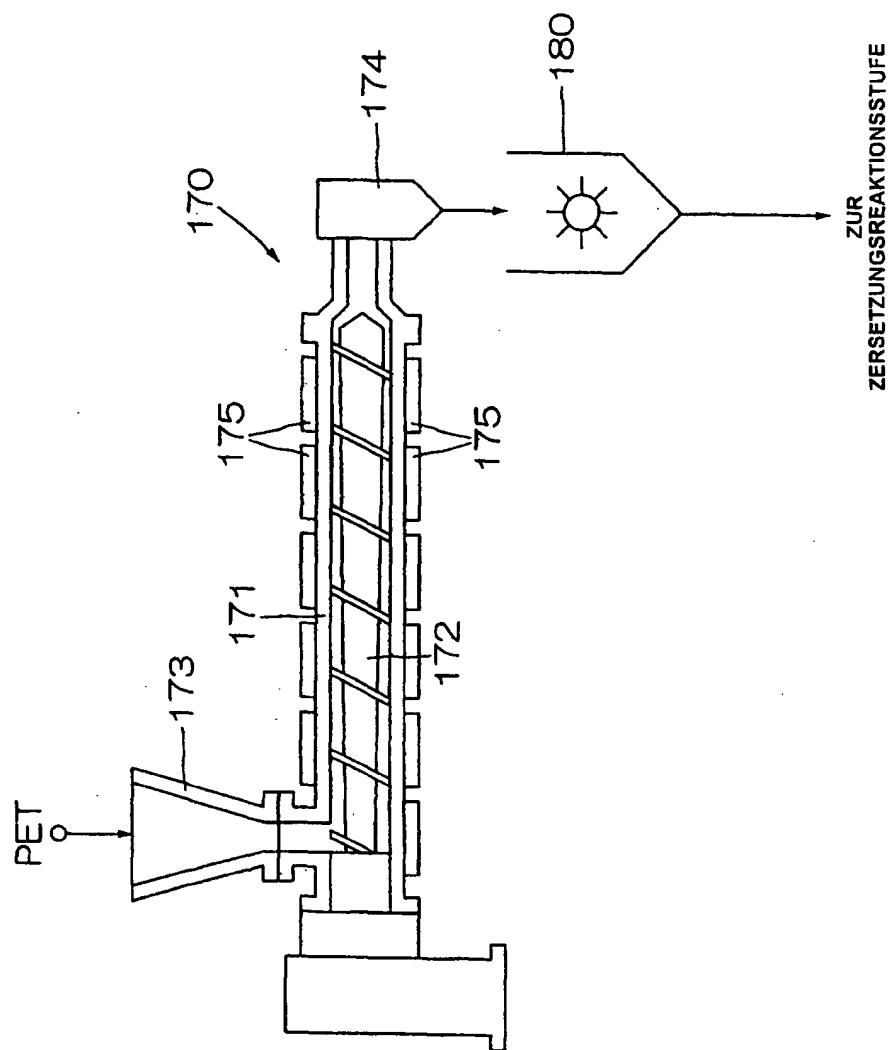


Fig. 14

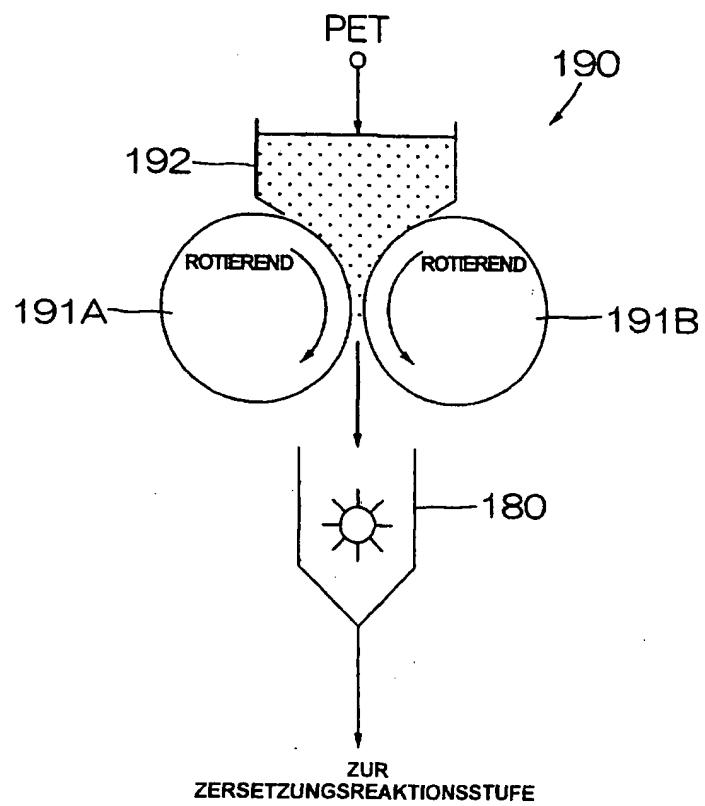


Fig. 15

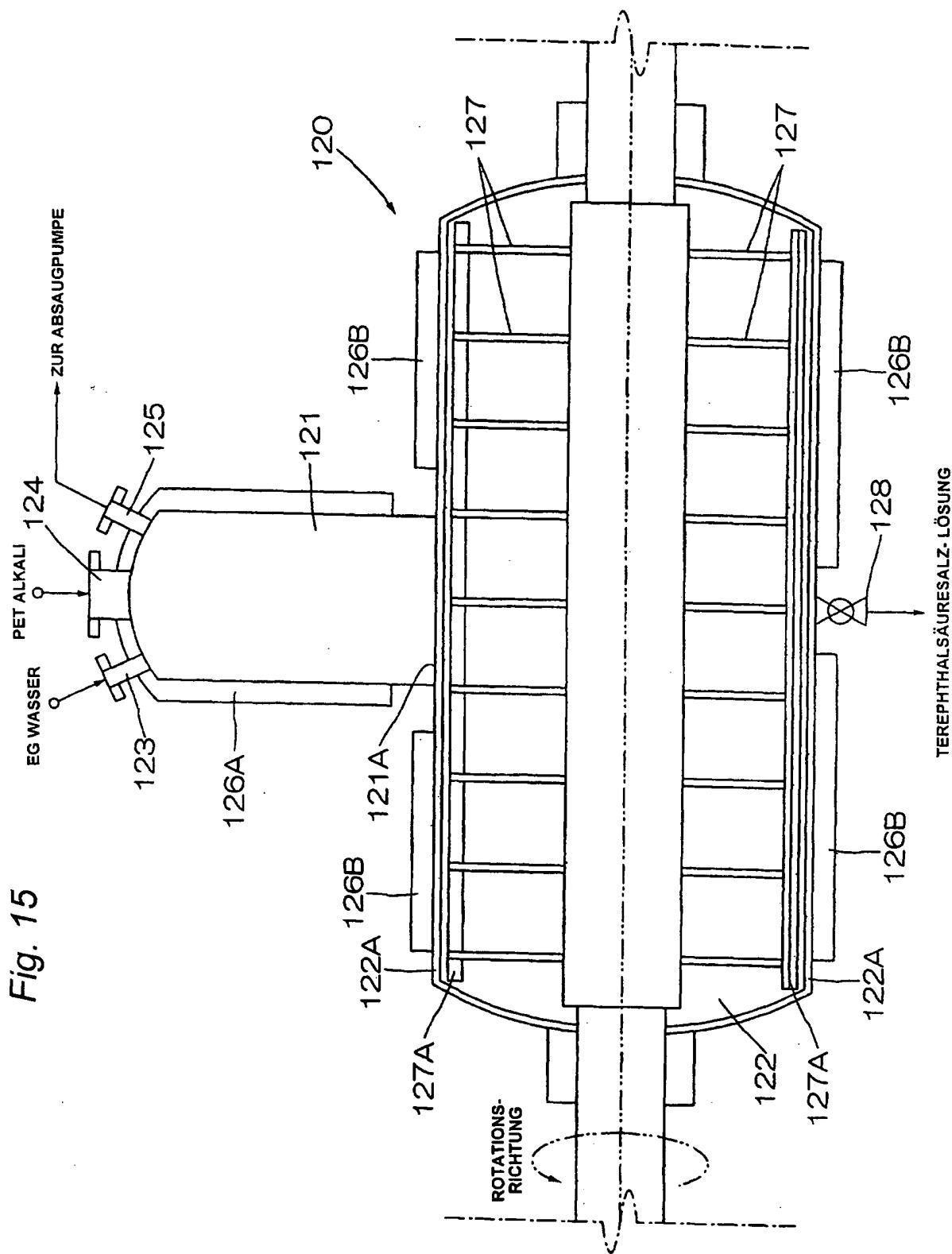


Fig. 16

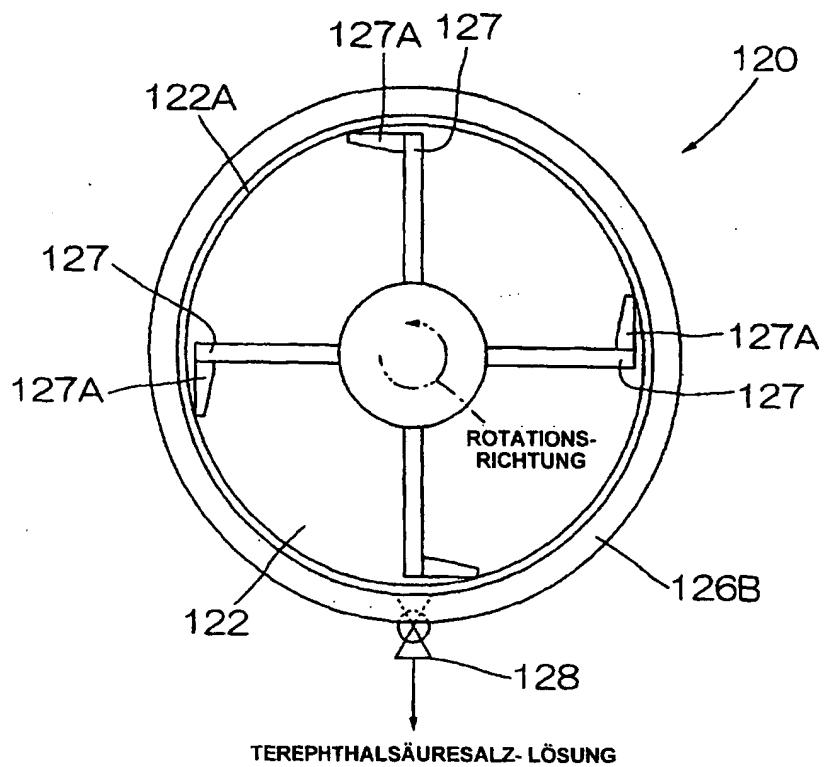


Fig. 17

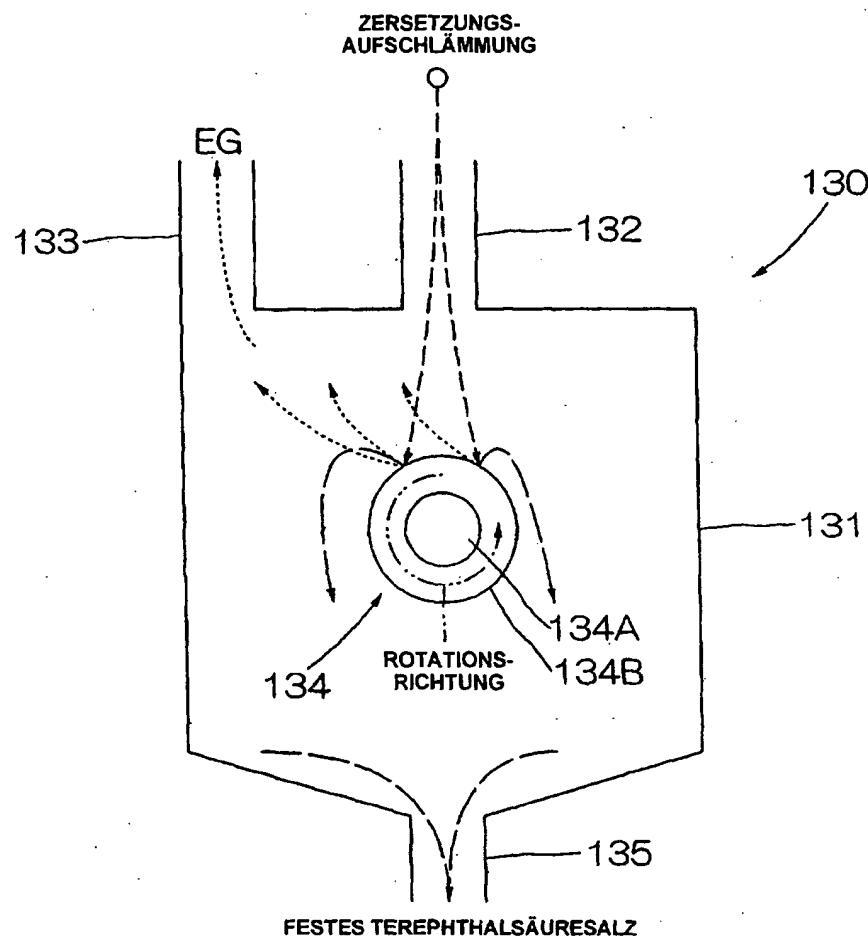


Fig. 18

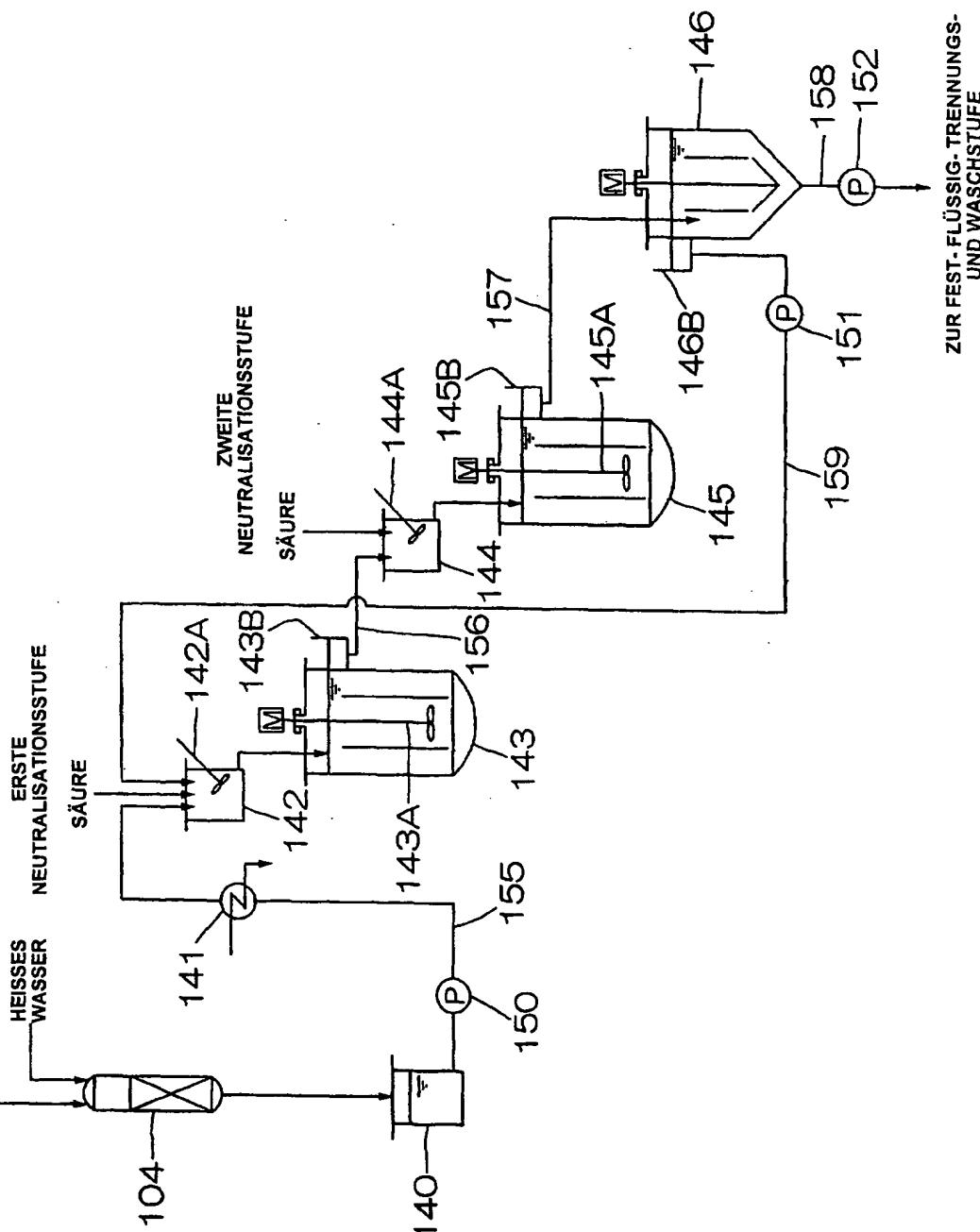
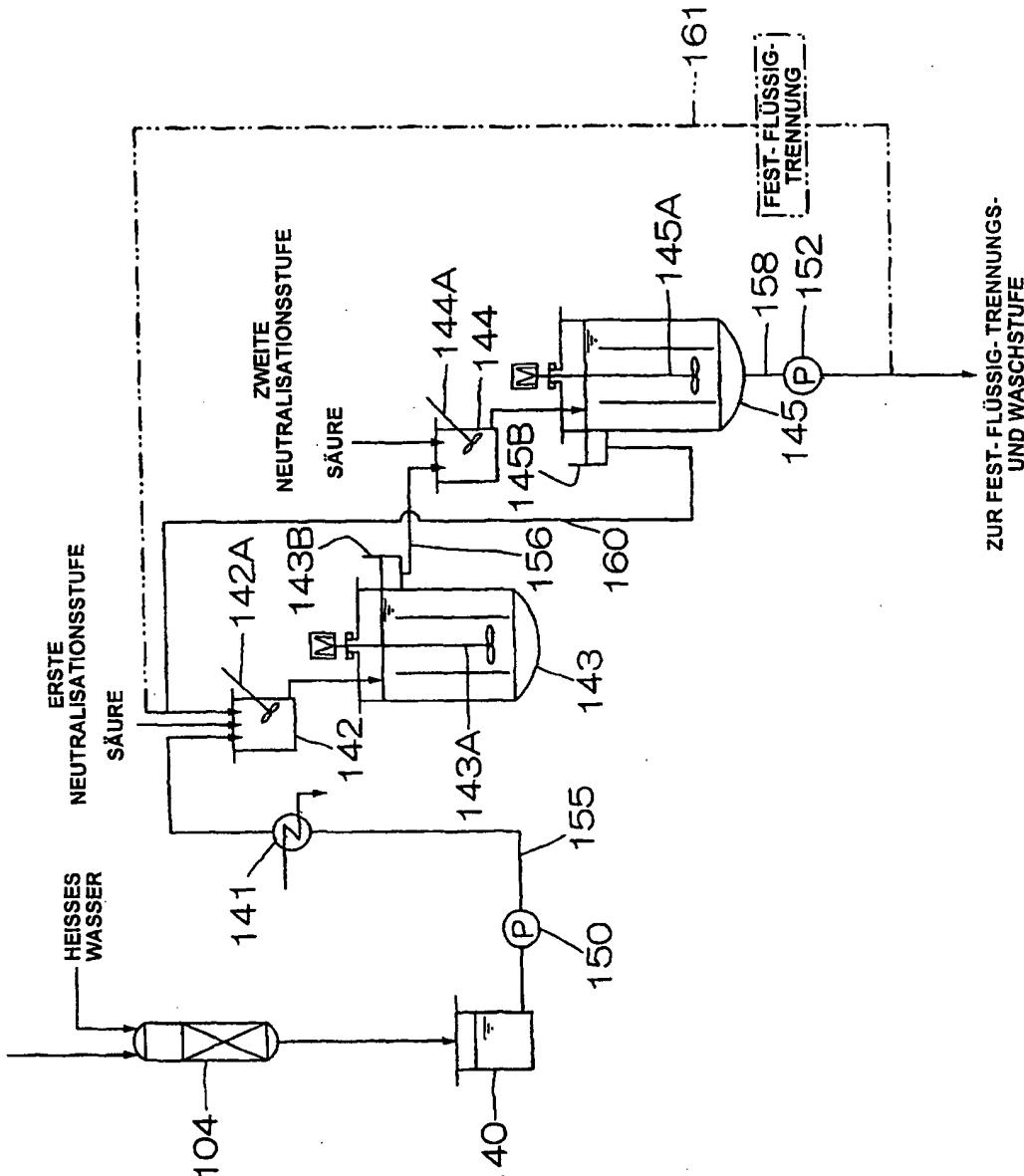
AUS DER FEST-FLÜSSIG-TRENNUNGS-,  
AUFLÖSUNGS- UND VERUNREINIGUNGEN-  
ENTFERNUNGSSSTUFE

Fig. 19

# AUS DER FEST- FLÜSSIG- TRENNUNGS- AUFLÖSUNGS- UND VERUNREINIGUNGEN- ENTFERNUNGSSTUFE



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**